

Versuche zur Darstellung
komplexstabilisierter Silylene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ECKHARD WELZ
aus Fritzlar/Hessen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Versuche zur Darstellung komplexstabilisierter Silylene

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ECKHARD WELZ
aus Fritzlar/Hessen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am 21. 10. 1977

Tag der mündlichen Prüfung am 2. 11. 1977

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Chr. Elschenbroich

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>A.</u>	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u> 1
<u>B.</u>	<u>Darstellung der Ergebnisse</u> 3
1.	Versuche zur Darstellung von Silylen-Eisen-Komplexen 3
1.1.	Darstellung der Salze $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$ 3
1.2.	Umsetzung von Silyleisencarbonylato- mit Aluminiumchlorid 6
1.2.1.	Das Mößbauerspektrum von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ 8
1.2.2.	IR-Spektren 9
1.2.3.	Massenspektren 11
1.3.	CO-Abspaltung aus den Komplexen $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)]_2$ 13
1.3.1.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ 13
1.3.2.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$ 15
1.3.3.	Bestrahlung von Lösungen von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCy})]_2$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiPh}_2)]_2$ mit UV-Licht 17
1.3.4.	Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ 17
1.3.5.	IR-Spektren 17
1.3.6.	Das Massenspektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ 18
1.4.	Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Aminosilanen 18

1.4.1.	Darstellung von $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{NHET}_2$	20
1.4.2.	Darstellung von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$	20
1.4.3.	IR-Spektren	21
1.4.4.	Das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$	22
2.	Versuche zur Darstellung von Silylen Chrom- und Mangan-Komplexen	26
2.1.	Versuch zur Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2)$	26
2.2.	Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von DEU	27
2.3.	Versuche zur Darstellung von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiR}^1\text{R}^2)$	28
2.3.1.	Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ mit Aluminiumchlorid	28
2.3.2.	Darstellung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$	28
2.3.3.	Umsetzung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	29
2.4.	Reaktion von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ mit Aluminiumchlorid	30
<u>C.</u>	<u>Beschreibung der Versuche</u>	31
1.	Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden	31
1.1.	Apparative Hilfsmittel	31
1.2.	Analysenmethoden	31

	Seite
2. Ausgangspräparate	32
3. Beschreibung der Versuche	33
3.1. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiClMe_2 und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	33
3.2. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiCl_2Me und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	34
3.3. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiCl_2Cy und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	34
3.4. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$	35
3.5. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{HSiCl}_2(\text{t-Bu})$	35
3.6. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiClPh_2 und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	36
3.7. Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 9-Chlor-9-silafluoren ($\text{HSiClC}_{12}\text{H}_8$) und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	37
3.8. Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$ mit Aluminiumchlorid	38
3.9. Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$ mit Aluminiumchlorid	38
3.10. Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$ mit Aluminiumchlorid	39
3.11. Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$ mit Aluminiumchlorid	40
3.12. Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$	41
3.13. Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$	41
3.14. Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$	42
3.15. Darstellung von $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2 \cdot \text{NHEt}_2$	43

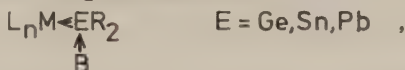
3.16.	Umsetzung von 1,2-Bis-anilinoethan mit n-BuLi und anschließende Umsetzung mit HSiCl_3	44
3.17.	Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin	44
3.18.	Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	45
3.19.	Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ mit n-BuLi	45
3.20.	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ mit DBU	46
3.21.	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von DBU	46
3.22.	Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Pyridin	47
3.23.	Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ mit Aluminiumchlorid	47
3.24.	Umsetzung von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ mit HSiClPh_2	48
3.25.	Umsetzung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$	48
3.26.	Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ mit Aluminiumchlorid	49
<u>D.</u>	<u>Zusammenfassung</u>	51
<u>E.</u>	<u>Literaturverzeichnis</u>	53

Abkürzungen

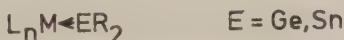
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
br	breit
Bu	Butylgruppe
Cp	Cyclopentadienylrest
Cy	Cyclohexylgruppe
DBU	1,5-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-5
E	Element
Et	Ethylgruppe
gef.	gefunden
Hal	Halogen
$^1\text{H-NMR}$	kernmagnetische Protonenresonanz
IR	Infrarot
L	allgemeiner Ligand
M	Metall
Me	Methylgruppe
MeCp	Methylcyclopentadienylrest
mMol	Millimol
MS	Massenspektrum
n	normal
Ph	Phenylgruppe
Py	Pyridin
R	organischer Rest
sch	Schulter
schw	schwach
sst	sehr stark
st	stark
t	tertiär
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Carbene und ihre Analoga sind eine chemisch hochinteressante Verbindungsklasse, da sie bei vielen Reaktionen als reaktive Zwischenprodukte auftreten (1, 2). Seit der erstmaligen Beschreibung eines Carben-Übergangsmetallkomplexes durch E.O.Fischer und A.Maasböl im Jahr 1964 (3) ist eine Fülle derartiger Komplexe bekannt geworden. Von den Kohlenstoffhomologen Germanium, Zinn und Blei wurden bisher monomere Komplexe der allgemeinen Form

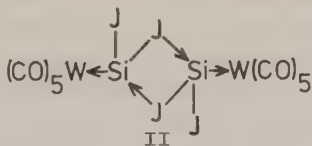
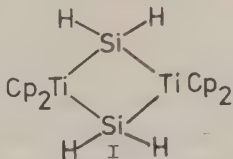


sowie



dargestellt (4-7).

Die Schwierigkeit bei der Darstellung von Silylenkomplexen liegt darin, daß man nicht von Verbindungen des zweiwertigen Elements ausgehen kann, wie das bei der Synthese von Carbenkomplexen die Regel, und wie es auch bei der Herstellung von Germylen- und Stannylen-Komplexen möglich ist (7); auch eine Darstellung analog zu der von Carbenkomplexen aus Olefinkomplexen (8, 9) ist nicht realisierbar. Vom Silicium wurden bisher verschiedene Komplexe mit durch SiR_2 -Gruppierungen verbrückten Metallatomen dargestellt (4, 5, 10-17). Bei all diesen Verbindungen wird eine Vierfachkoordination am Silicium beschrieben, z.B.:



Im Gegensatz zu Komplexen vom Typ I (12) mit vierwertigem Silicium, kommt den Siliciumatomen in II (13) die Oxidationsstufe +2 zu, was den Komplex trotz seines dimeren Charakters als Silylenkomplex ausweist.

Unter den SiR_2 -verbrückten Komplexen befindet sich auch der Komplex $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_3$. Diese Verbindung wurde von G. Schmid und H.Balk durch Chloridabstraktion mittels $AlCl_3$ aus dem Komplexsalz $[NEt_4][[(CO)_4Fe(SiCl_3)]]$ hergestellt (11).

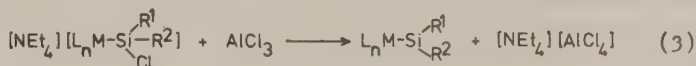
E.O.Fischer und K.Fichtel benutzten erstmals AlCl_3 zur Chloridabstraktion aus Metallkomplexen bei Reaktionen nach Gl.1 (18) :



Daß eine Halogenidabstraktion aus neutralen Komplexen nicht ohne weiteres zu kationischen Silylenkomplexen führt, wurde von verschiedenen Autoren bei Reaktionen nach Gl.2 beobachtet (19-21), wobei stets ein Austausch von Chlor gegen Fluor unter Erhalt des neutralen Komplexes stattfand:



In der vorliegenden Arbeit soll die allgemeine Anwendbarkeit der Chloridabstraktion auf anionische Komplexe des Siliciums untersucht werden, (Gl.3), wobei das als Zentralatom fungierende Metall M sowie die Reste R^1 und R^2 am Silicium variiert



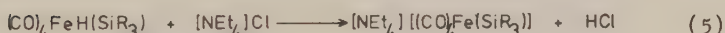
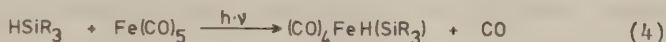
werden, mit dem Ziel entweder stabile monomere Silylen-Uebergangsmetallkomplexe zu erhalten, oder wenigstens einen Einblick in die Folgereaktionen des primär entstehenden Silylenkomplexes zu gewinnen.

B. Darstellung der Ergebnisse

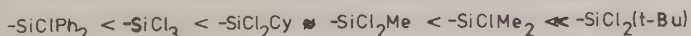
1. Versuche zur Darstellung von Silylen-Eisen-Komplexen

1.1. Darstellung der Salze $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$

Neben dem von G. Schmid und H. Balk der Chloridabstraktion unterworfenen Salz $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]$ (11), wurde von W.A.G. Graham et al. noch das $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiPh}_3)]$ beschrieben (22, 23). Beide Salze wurden auf dem Weg der oxidativen Addition des entsprechenden Silans an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter CO-Eliminierung und anschließender Reaktion des so entstandenen Carbonylhydrids mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ dargestellt:



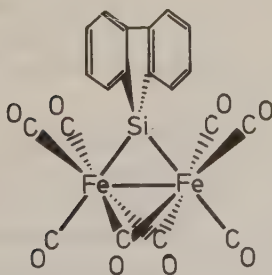
Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wird immer so verfahren, daß das betreffende Silan zusammen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Petrolether gelöst und mit UV-Licht bestrahlt wird. Wenn die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen ist, werden im Vakuum überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Petrolether und, sofern flüchtig genug, unumgesetztes Silan entfernt. Das nach Gl.4 entstandene Carbonylhydrid bleibt als orangerotes Öl im Gemisch mit den nicht flüchtigen Silanen zurück. Auf Grund der großen Empfindlichkeit der so dargestellten Carbonylhydride, wird auf deren Isolierung und Reinigung verzichtet und das rohe Produkt nach Auflösen in Dichlormethan sofort mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ weiter zur Reaktion gebracht (Gl.5). Nach Abschluß der HCl-Entwicklung wird das Volumen eingeengt und das entstandene Salz mit Petrolether ausgefällt. Bei den empfindlicheren Carbonylhydriden kann eine beginnende Zersetzung beim Auflösen in Dichlormethan beobachtet werden, die Empfindlichkeit nimmt in der Reihenfolge zu :



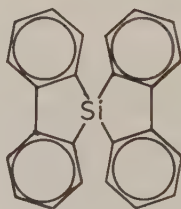
Entsprechend den Gl.n.4 und 5 konnten die Salze mit folgenden

Silylgruppen dargestellt werden: SiClMe_2 , SiCl_2Me , SiCl_2Cy , SiClPh_2 und $\text{SiClC}_{12}\text{H}_8$ ($\equiv$ 9-Chlor-9-silafluorenyl-9). Mit $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$ erfolgt dagegen keine Reaktion, während sich mit $\text{HSiCl}_2(\text{t-Bu})$ zwar noch das Hydrid $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiCl}_2\text{t-Bu})$ bildet, welches aber so reaktiv ist, daß es beim Auflösen in Dichlormethan Zersetzung erleidet.

Bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 9-Chlor-9-silafluoren bildet sich zwar wie erwartet das Carbonylhydrid und daraus mit $[\text{NET}_4]\text{Cl}$ das Salz $[\text{NET}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClC}_{12}\text{H}_8)]$, das im Gemisch mit $[\text{NET}_4]\text{Cl}$ anfällt, doch wird neben dem Carbonylhydrid auch die Bildung einer geringen Menge eines ockerfarbenen Feststoffes beobachtet, der in Petrolether praktisch unlöslich ist. Wie die IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen ergeben, besteht das Produkt aus einem Gemisch der Verbindungen



III



IV

III und IV, die sich nicht voneinander trennen lassen.

Das IR-Spektrum des Gemisches zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine breite, mit mehreren Schultern versehene Bande um 2000 cm^{-1} , sowie eine scharfe Absorption bei 1810 cm^{-1} , entsprechend dem Vorhandensein endständiger und verbrückender CO-Gruppen (Abb.1, Tab.1). Das Molekül III besitzt C_{2v} -Symmetrie, was für die terminalen CO-Gruppen sechs IR-aktive Schwingungen fordert. Wird die schwache Schulter bei 1926 cm^{-1} einer ^{13}C -Satellitbande zugeschrieben, so verbleiben wie erwartet noch sechs Banden. Für die beiden verbrückenden CO-Gruppen ist keine Resonanz anzunehmen, was sich im Auftreten nur einer Brücken-CO-Bande widerspiegelt. Der Rest des Spektrums ist von den Banden des Silafluorensystems geprägt.

Das Massenspektrum des Gemisches oberhalb von $m/e = 180$

zeigt lediglich ein Signal bei $m/e = 332$, welches dem Molpeak der Verbindung IV entspricht, sowie den Molpeak der Eisenverbindung III bei $m/e = 516$. Unter stufenweisem Verlust sämtlicher acht CO-Gruppen resultiert das Fragment $\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$. Unterhalb von $m/e = 180$ finden sich die Abbauprodukte des 9-Silafluorensystems.

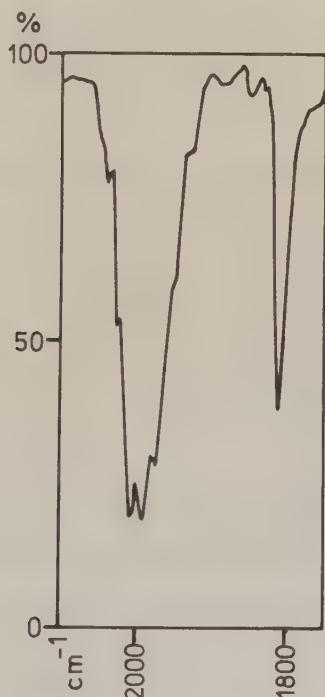
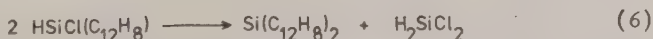


Abb.1:

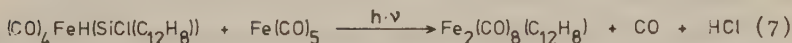
IR-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiC}_{12}\text{H}_8)$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich als Verreibung in Nujol.

Die Bildung von $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$ läßt sich durch eine Disproportionierung erklären, wenngleich auch kein H_2SiCl_2 isoliert wurde:

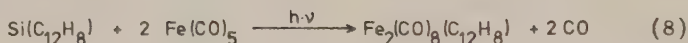


Die Bildung des zweikernigen Eisenkomplexes aus dem Hydrid $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiClC}_{12}\text{H}_8)$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entsprechend Gl.7 erscheint

unwahrscheinlich, da die Entstehung entsprechender Komplexe bei anderen Silyleisencarbonylhydriden nicht beobachtet wird.



Möglicherweise aber tritt das freie Silylen $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$, gebildet durch HCl -Abspaltung aus dem 9-Chlor-9-silafluoren, entsprechend Gl.8 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Reaktion und bildet $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiC}_{12}\text{H}_8)$ (III), ein Derivat des Dieisennonacarbonyls, in dem eine CO -Brücke durch die Silylengruppe $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)$ ersetzt ist:



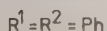
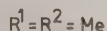
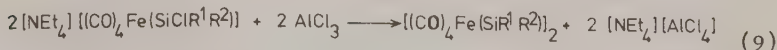
cm^{-1}	Intensität
2090	schw, sch
2065	schw
2050	m
2008	st
1975	st
1950	m, sch
1926	schw, sch
1810	m-st

Tab.1:

IR-Absorptionen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiC}_{12}\text{H}_8)$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich als Verreibung in Nujol.

1.2. Umsetzung von Silyleisencarbonylalen mit Aluminiumchlorid

Werden die Salze des Typs $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$ mit AlCl_3 zur Reaktion gebracht, so erfolgt in allen Fällen Chloridabstraktion. Die intermediär gebildeten Silylenkomplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)$ können jedoch nur in Form der dimeren zweikernigen Verbindungen isoliert werden:

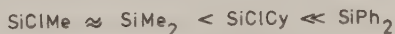


m/e	Zuordnung	I _{rel.} (%)
516	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_8^+$	14,9
488	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_7^+$	25,4
460	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_6^+$	24,1
432	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_5^+$	36,6
404	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_4^+$	19,1
376	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_3^+$	45,5
348	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})_2^+$	78,2
332	$\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2^+$	86,7
320	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{CO})^+$	68,2
292	$\text{Fe}_2\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)^+$	84,1
236	$\text{FeSi}(\text{C}_{12}\text{H}_8)^+$	81,7
180	$\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)^+$	88,4

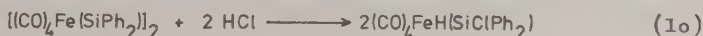
Tab. 2:

Massenspektroskopische Daten des Gemisches von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiC}_{12}\text{H}_8)$ und $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$ oberhalb von $m/e = 180$ ($m/e = 152 \equiv 100\%$).

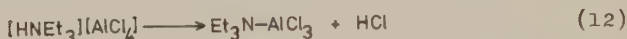
Der dimere Charakter dieser Verbindungen wird durch IR- und massenspektroskopische Untersuchungen, sowie durch Molekulargewichtsbestimmung in Benzol und letztlich durch Mößbauerdaten bewiesen. Die Komplexe werden als mehr oder weniger gelb gefärbte, luftempfindliche Pulver erhalten, die sich bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage grünlich verfärben und zersetzen. Die Empfindlichkeit steigt in der Reihenfolge:



Bei der Darstellung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiPh}_2)]_2$ in Petrolether wird als Hauptprodukt das Hydrid $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiClPh}_2)$ erhalten. Eine entsprechende Beobachtung wurde auch bei der partiellen Enthalogenisierung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]$ mit AlCl_3 gemacht (24). Die Bildung des Hydrids könnte z.B. durch Umkehr der G1.5 oder eine Reaktion nach G1.10 zustandekommen:



Allerdings würden für die beobachteten Mengen Hydrid auch so große Mengen an HCl benötigt, daß deren Bildung durch Hydrolyse von AlCl_3 mit Spuren von Wasser nicht befriedigend zu erklären ist. Eventuell käme auch das $[\text{NEt}_4][\text{AlCl}_4]$ in einer Hofmann-Elimination als HCl-Lieferant in Betracht:



Zwar läßt sich kein Ethylen nachweisen, jedoch kann dies an der geringen gebildeten Menge liegen. Schließlich kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß das Lösemittel Petrolether selber als Wasserstoffspender auftritt. Leider steht der Komplex $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiPh}_2)]_2$ auf Grund seiner extremen Empfindlichkeit nicht rein zur Verfügung, so daß z.B. eine Reaktion nach Gl.10 nicht überprüft werden kann.

1.2.1. Das Mößbauerspektrum von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$

Das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht der Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ wurde mit 548 gefunden (ber. 492,93), womit der dimere Bau des Moleküls belegt ist. Da das IR-Spektrum im Bereich der Brücken-CO-Absorptionen keine Banden aufweist (Tab.4), kann für das Molekül nur eine Struktur nach Abb.2 mit zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen, die zweifach durch SiR_2 -Reste verbrückt sind, in Frage kommen.

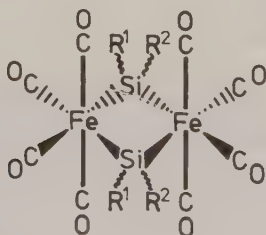


Abb.2:

Strukturvorschlag für die Komplexe $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)]_2$

Bei Vorliegen einer solchen Struktur besitzen beide Eisenatome eine identische Sechsfachkoordination. Im Einklang damit zeigt das Mößbauerspektrum von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ zwei Linien, deren Werte für Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung im Rahmen dessen liegen, was für sechsfach koordinierte vergleichbare Eisenkomplexe gefunden wird (25, 26), (Tab.3).

Verbindung	T(°C)	δ (mm/sec)	ΔE^Q (mm/sec)	Lit.
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$	-195	0,38	0,70	
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnCl}_2)]_2$	-195	0,09	0,00	(25,26)
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnMe}_2)]_2$	-195	0,15	0,15	(25,26)
$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Snn-Bu}_2)]_2$	-195	0,28	0,20	(25,26)

Tab.3:

Mößbauerdaten von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ im Vergleich mit Werten der Literatur für analoge Zinnverbindungen, gemessen gegen $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ als Standard.

1.2.2. IR-Spektren

Tab.4 gibt eine Zusammenstellung der IR-Daten verschiedener Komplexe des Typs $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{MR}^1\text{R}^2)]_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich wieder, wobei M = Si, Ge, Sn oder Pb, und R = Cl oder ein organischer Rest ist. Ein Molekül der in Abb.2 vorgeschlagenen Struktur besitzt D_{2h} -Symmetrie und läßt somit vier IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Banden erwarten, und zwar für je eine Schwingung der Klassen B_1 und B_2 , sowie für zwei Schwingungen der Klasse A_1 . Der Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und Anzahl der beobachteten IR-Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, wurde von verschiedenen Autoren (5, 10, 27-35) an Komplexen der Art $[(\text{CO})_4\text{MX}]_2$ untersucht, und zum Beispiel für die Verbindungen $[(\text{CO})_4\text{MnBr}]_2$ (32) und $[(\text{CO})_4\text{MJ}]_2$, mit M = Mo oder W (36, 37), durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigt das IR-Spektrum von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ die geforderten vier Banden und ist in deren Lage gut vergleichbar mit $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2)]_2$ (10), welches ebenfalls die vier Banden aufweist. Bei der Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCy})]_2$ wird eine vermehrte Anzahl von

Banden beobachtet, was auf den Einfluß der sehr sperrigen Cyclohexylreste zurückgeführt werden kann, da diese durch ihre Größe die Molekülgeometrie erheblich stören, wie die Betrachtung eines Modelles zeigt. Außerdem ist in den cis- und trans-Cyclohexylkomplexen die Geometrie des Komplexes unterschiedlich (Abb.2), so daß für die beiden Isomeren eine unterschiedliche Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten ist.

M	R ¹	R ²		cm ⁻¹	Lit.
Si	Cl	Me	a	2065st, 2028m, 2010st, 2000st	
Si	Cl	Cy	a	2105m, 2078st, 2060m, 2040st, 2030st, 2010st 2000sst br, 1954m	
Si	Me	Me	a	2068st, 2020sch, 2000sst br	
Si	Ph	Ph	a	2105st, 2050sch, 1998sst, 1990sch, 1960m sch	
Si	Cl	Cl	b	2094, 2053, 2048, 2038	(10)
Ge	Cl	Cl	b	2094st, 2059m sch, 2055st sch, 2052sst	(27)
Ge	Me	Me	b	2061st, 2007sst	(5,28)
Ge	Ph	Ph	b	2065st, 2018sst	(5,28)
Sn	Me	Me	b	2050st, 2000st, 1990sst	(5,28)
Sn	Ph	Ph	b	2060st, 2008sst	(5,28)
Pb	Ph	Ph	b	2094st, 2020 schw sch, 2000sst	(5,28)
a = Verreibung in Nujol; b = Lösung in Cyclohexan					

Tab.4:

IR-Daten einiger Komplexe des Typs $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{MR}^1\text{R}^2)]_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich.

Sind dagegen die beiden Siliciumbrücken nur mit Methyl- oder Phenylresten substituiert, so werden nur noch zwei Banden in etwa 50 cm⁻¹ Abstand gefunden, wobei die längerwellige Bande sehr breit und oft mit Schultern versehen ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den in der Literatur beschriebenen Spektren der analogen Ge-, Sn- und Pb-Komplexe,

bei denen ebenfalls nur zwei Banden in entsprechender Form und Lage auftreten (5, 28). Die IR-Spektren der synthetisierten Komplexe $[(CO)_4Fe(SiR^1R^2)]_2$ sind in Abb.3 wiedergegeben.

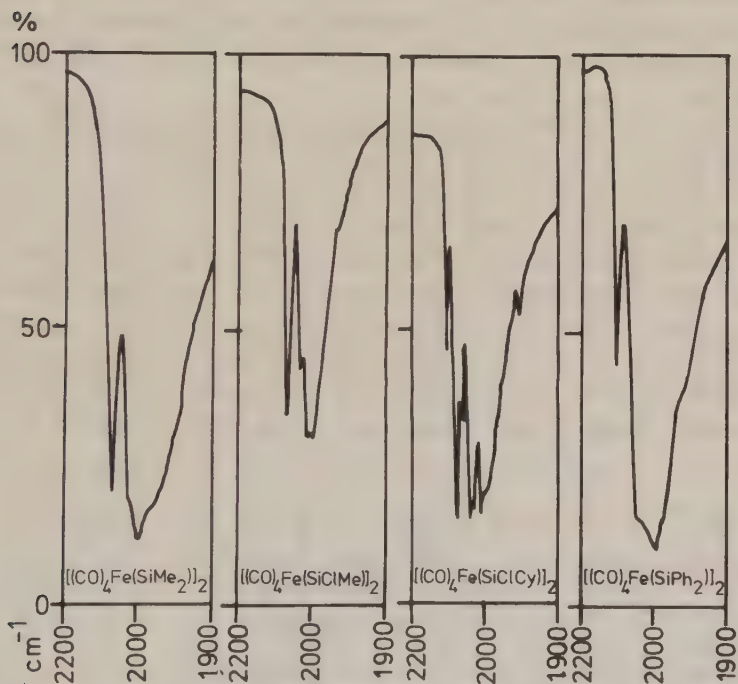


Abb.3:

IR-Spektren der Komplexe $[(CO)_4Fe(SiR^1R^2)]_2$ im $\nu(CO)$ -Bereich, Verreibung in Nujol.

1.2.3. Massenspektren

In der Literatur finden sich nur zwei Angaben, welche sich auf die Massenspektren von Komplexen der Art $[(CO)_4Fe(MR^1R^2)]_2$ beziehen. Zum einen berichten F.Glockling und R.E.Houston, daß im Massenspektrum des $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_2$ der Molpeak mit 0,5 % Intensität auftritt (17), zum anderen erwähnen R.Kummer

und W.A.G.Graham das Vorhandensein des Molpeaks im Massenspektrum der analogen Germaniumverbindung (27); nähere Angaben finden sich leider in beiden Fällen nicht. Im Gegensatz zu diesen Aussagen ist den hier zu besprechenden Massenspektren das Fehlen des Molpeaks gemein. Vielmehr findet sich als Signal mit dem größten m/e-Verhältnis jeweils das Fragment $[M-CO]^+$ (Tab.5), gefolgt vom schrittweisen CO-Abbau unter Erhalt des $Fe_2(SiR^1R^2)_2$ -Gerüsts. Unterhalb der Masse

Zuordnung	SiMe ₂		SiClMe		SiClCy		SiPh ₂	
	m/e	I _{rel} (%)	m/e	I _{rel} (%)	m/e	I _{rel} (%)	m/e	I _{rel} (%)
M ⁺	452	--	492	--	628	--	700	--
[M-CO] ⁺	424	34,4	464	10,2	600	23,9	672	14,3
[M-2CO] ⁺	396	19,9	436	4,8	572	1,5	644	5,7
[M-3CO] ⁺	368	3,0	408	5,7	544	4,0	616	32,1
[M-4CO] ⁺	340	27,6	380	11,6	516	56,8	588	94,6
[M-5CO] ⁺	312	100	352	34,6	488	80,4	560	--
[M-6CO] ⁺	284	15,7	324	12,2	460	3,5	532	94,6
[M-7CO] ⁺	256	20,8	296	6,5	432	11,8	504	100
[M-8CO] ⁺	228	33,0	268	33,4	404	21,7	476	44,6
Basis Peak	312	100	142	100	134	100	504	100

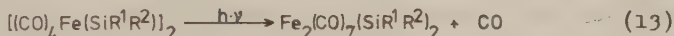
Tab.5:

Massenspektroskopische Daten der Komplexe $[(CO)_4Fe(SiR^1R^2)]_2$ oberhalb von m/e für die Fragmente $Fe_2(SiR^1R^2)_2$.

für $Fe_2(SiR^1R^2)_2^+$ werden die Spektren von den Abbauprodukten der siliciumorganischen Molekülteile geprägt. Im Massenspektrum des $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_3$ (11) finden sich neben der vom Molpeak abgeleiteten Abbaureihe auch die Abbaureihen des Dimers $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_2$ und des Monomeren $(CO)_4Fe(SiCl_2)$. Im Gegensatz dazu sind in den Massenspektren der Komplexe $[(CO)_4Fe(SiR^1R^2)]_2$ keinerlei Hinweise für das Auftreten der monomeren Untereinheiten oder ihrer Abbaureihen zu entdecken.

1.3. CO-Abspaltung aus den Komplexen $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)]_2$

Das Fehlen des Molpeaks in den Massenspektren der Komplexe $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)]_2$, sowie das relativ starke Auftreten des $[\text{M-CO}]^+$ -Signals deuten darauf hin, daß eine Reaktion nach Gl.1.3 möglich sein sollte, zumal die CO-ärmeren Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiR}^1\text{R}^2)_2$ als Derivate des $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ aufzufassen sind und damit auch stabil sein sollten:



In der Literatur sind zwei Verbindungen dieses Typs beschrieben: Von M.Elder stammt die Röntgenstrukturuntersuchung des Komplexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{GePh}_2)_2$ (38). Trotz des Hinweises auf die vorgesehene Publikation von Synthese und Eigenschaften dieser Verbindung, ist diese bislang nicht erfolgt; somit stehen keinerlei spektroskopische Daten dieser Verbindung für den Vergleich zur Verfügung. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um das $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$, welches von D.Kummer und

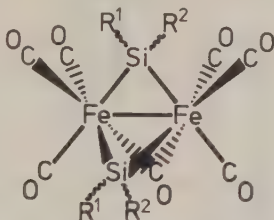


Abb.4:

Strukturvorschlag für Komplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiR}^1\text{R}^2)_2$.

J.Furrer als eines von mehreren Produkten bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 1,1,2,2-Tetramethyldisilan erhalten wurde (14).

1.3.1. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$

Wird eine Lösung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$ in Petrolether mit UV-Licht bestrahlt, so bildet sich unter CO-Entwicklung $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$, welches durch Einengen und anschließendes Abkühlen der Lösung auf -20°C in gelb-orange-farbenen

Kriställchen erhalten wird. Der Vergleich von ^1H -NMR- und IR-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit den von D.Kummer und J.Furrer gefundenen Werten (Tabn.6, 7, Abb.5) zeigt, daß es sich um ein und dieselbe Verbindung handelt.

gef.	a	2070m, 2050m sch, 2038st, 2000st, 1980st, 1840m
(14)	b	2063m, 2043m-st, 2033sst, 2004sst, 1983sst, 1843st
a = Lösung in Petrolether; b = Lösung in Cyclohexan		

Tab.6:

Vergleich der IR-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ mit Literaturdaten.

Lage des Signals	Lösemittel	Lit.
1,13 ppm, Singulett	$\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 2:1	(14)
1,10 ppm, Singulett	CDCl_3	gef.

Tab.7:

Vergleich der ^1H -NMR-Daten von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$, TMS als Standard.

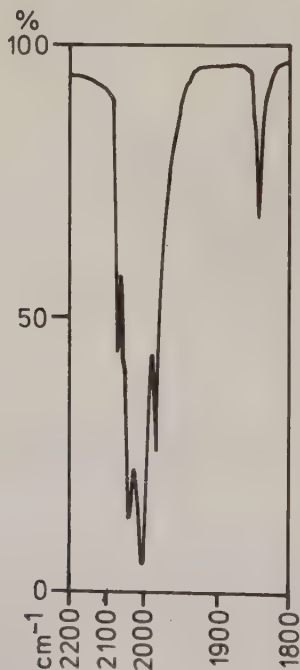


Abb.5:

IR-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, Lösung in Petrolether.

Die Gegenüberstellung der Massenspektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$ in Tab.8 zeigt die völlige Uebereinstimmung der beiden Spektren, wobei lediglich geringe Unterschiede in der Intensität der Signale auftreten; Basis Peak ist für beide Spektren das Signal bei $m/e = 312$.

Zuordnung	m/e	$I_{\text{rel}} (\%)$	
		$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$	$[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$
$\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiMe}_2)_2^+$	452	----	----
$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2^+$	424	15,8	34,4
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SiMe}_2)_2^+$	396	26,3	19,9
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{SiMe}_2)_2^+$	368	2,8	3,0
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{SiMe}_2)_2^+$	340	28,5	27,6
$\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{SiMe}_2)_2^+$	312	100	100
$\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{SiMe}_2)_2^+$	284	25,5	15,7
$\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{SiMe}_2)_2^+$	256	28,8	20,8
$\text{Fe}_2(\text{SiMe}_2)_2^+$	228	31,9	33,0

Tab.8:

Massenspektroskopische Daten der Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ und $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$ oberhalb von $m/e = 220$ ($m/e = 312 \equiv 100 \%$).

1.3.2. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$

Beim Bestrahlen einer Petroletherlösung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ mit UV-Licht kann $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$ nach Einengen der Lösung durch Ausfrieren als moosgrünes pyrophores Pulver erhalten werden. Leider war es weder möglich ein Massenspektrum, noch ^1H -NMR- oder IR-Spektren in Lösung aufzunehmen. Daß es sich aber trotzdem um einen dem $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ analogen Komplex handelt, zeigt der Vergleich der als Nujol-Verreibung aufgenommenen IR-Spektren (Abb.6, Tab.9). Im Gegensatz zum Spektrum in Lösung, zeigt das IR-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ als Verreibung in Nujol zwei Banden im Brücken-CO-Bereich, was auf Kristalleffekte zurückzuführen ist.

cm ⁻¹	
A	2120m, 2070st, 2045st, 2030st, 2000m, 1954m, 1922m, 1874m
B	2110m, 2088st, 2050st, 2000st br, 1970m, 1853st
C	2072m, 2030st 1995st, 1970m, 1835st, 1820st

Tab.9:

IR-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich der Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiR}^1\text{R}^2)_2$, Verreibung in Nujol; A $\equiv \text{R}^1=\text{R}^2=\text{Cl}$; B $\equiv \text{R}^1=\text{Cl}$, $\text{R}^2=\text{Me}$; C $\equiv \text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$.

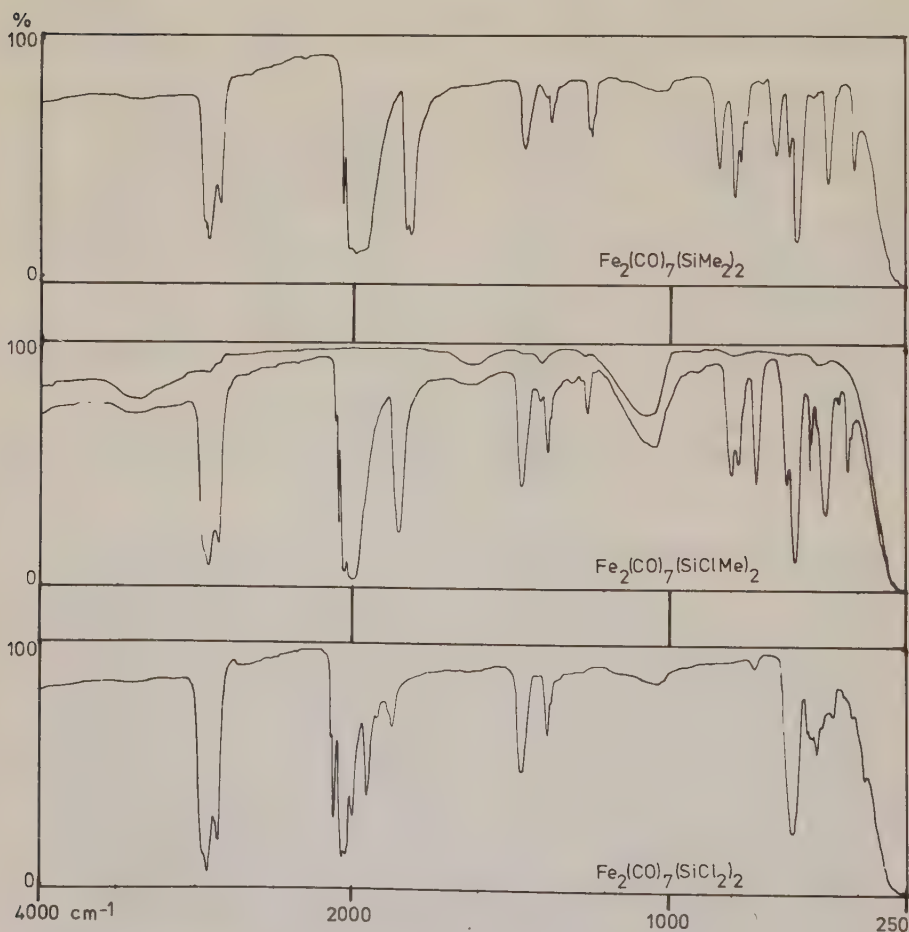


Abb.6:

IR-Spektren der Komplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiR}^1\text{R}^2)_2$, in Nujol.

1.3.3. Bestrahlung von Lösungen von $[(CO)_4Fe(SiCl_2Cy)]_2$ und $[(CO)_4Fe(SiPh_2)]_2$ mit UV-Licht

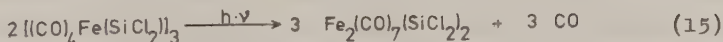
Werden Petrolether-Lösungen von $[(CO)_4Fe(SiCl_2Cy)]_2$ oder $[(CO)_4Fe(SiPh_2)]_2$ mit UV-Licht bestrahlt, so wird nur eine geringe CO-Entwicklung beobachtet, während sich die Lösung zunehmend durch teerige Zersetzungsprodukte trübt. In den IR-Spektren der filtrierten Lösungen finden sich nur schwache Brücken-CO-Banden bei 1858 bzw. 1830 cm^{-1} .

1.3.4. Darstellung von $Fe_2(CO)_7(SiCl_2)_2$

Wie in der Literatur beschrieben, zeigt das Massenspektrum von $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_3$ neben der Abbaureihe der trimeren, auch die der dimeren und der monomeren $(CO)_4Fe(SiCl_2)$ -Einheit (11), was bei Energiezufuhr -im Massenspektrometer durch Elektronenstoß bewirkt- auch im Kolben folgende Reaktion möglich machen sollte:



Das entstehende Monomere kann ebenfalls Dimere bilden. Wird als Energie UV-Licht eingesetzt, so sollte das Dimere im weiteren Verlauf ein Molekül CO abspalten, so daß als Gesamtgleichung für die UV-Bestrahlung von $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_3$ Gl.15 resultieren könnte:



Beim Bestrahlen einer Lösung von $[(CO)_4Fe(SiCl_2)]_3$ in Petrolether wird tatsächlich als einziges Produkt $Fe_2(CO)_7(SiCl_2)_2$ in Form orange-gelber Kriställchen isoliert, was für die Richtigkeit der Annahmen spricht, welche zu Gl.14 und Gl.15 führen.

1.3.5. IR-Spektren

Die Verbindungen $Fe_2(CO)_7(SiMe_2)_2$, $Fe_2(CO)_7(SiClMe)_2$, sowie

$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ haben die Symmetrie C_{2v} , bei der für die terminalen CO-Gruppen sechs Schwingungen und für die Brücken-CO-Gruppe eine Schwingung gefordert ist. Bei der Dimethyl-Verbindung werden von den sechs Schwingungen der terminalen CO-Gruppen in Lösung nur fünf beobachtet (Tab.6, Abb.5). Bei Nujolverreibungen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiMe}_2)_2$ fallen mehrere Banden zu einer breiten, nicht aufgelösten Bande um 2000 cm^{-1} zusammen (Tab.9, Abb.6). Das IR-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$, ebenfalls als Nujolverreibung (Tab.9, Abb.6), zeigt jedoch im Bereich terminaler CO-Gruppen sechs Banden zwischen 1950 und 2140 cm^{-1} und bei 1874 cm^{-1} die Bande für die Brücken-CO-Gruppe.

1.3.6. Das Massenspektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$

Im Massenspektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ ist der Peak mit dem größten Verhältnis m/e wie erwartet der Molpeak bei $m/e = 504$. Vom Molpeak leitet sich eine Abbaureihe ab, bei der das Molekül den schrittweisen CO-Abbau und anschließenden stufenweisen Cl-Verlust bis hin zum Fe_2Si_2^+ -Fragment durchläuft. Eine zweite Abbaureihe leitet sich vom monomeren $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2)^+$ ab, wobei ebenfalls erst CO-Abbau erfolgt und anschließend daran schrittweise die beiden Chloratome zum FeSi^+ hin verloren gehen. Die dritte Reihe schließlich leitet sich ebenfalls vom $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2)^+$ ab, indem zuerst ein Chloratom abgespalten wird und dann erst der schrittweise CO-Verlust erfolgt; allerdings sind die ersten beiden Glieder dieser Reihe nicht aufzufinden, sodaß ein Ausgang dieser Reihe vom $(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{SiCl}_2)^+$ nicht auszuschließen ist. Das Schema des Massenspektrums oberhalb von $m/e = 84$ ist in Tab.10 wiedergegeben.

1.4. Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Aminosilanen

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über die oxidative Addition von Silanen an Metallcarbonyle beschreiben W.Jetz und W.A.G. Graham neben der Bildung von Tetraethylammoniumsalzen nach Gl.5

Zuordnung	m/e	I _{rel} (%)
$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2^+$	504	13,5
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SiCl}_2)_2^+$	476	9,6
$\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{SiCl}_2)_2^+$	448	11,3
$\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2)_2^+$	420	26,2
$\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{SiCl}_2)_2^+$	392	31,5
$\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2)_2^+$	364	13,1
$\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{SiCl}_2)_2^+$	336	19,7
$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)_2^+$	308	30,0
$\text{Fe}_2(\text{SiCl}_2)(\text{SiCl})^+$	273	3,3
$\text{Fe}_2(\text{SiCl})_2^+$	238	4,1
Fe_2Si_2^+	168	3,9
Fe_2Si^+	140	5,4
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2)^+$	266	1,5
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{SiCl}_2)^+$	238	6,8
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_2)^+$	210	28,3
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{SiCl}_2)^+$	182	30,0
$\text{Fe}(\text{SiCl}_2)^+$	154	6,4
FeSiCl^+	119	16,7
FeSi^+	84	66,8
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{SiCl})^+$	175	5,1
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{SiCl})^+$	147	27,6

Tab.10:

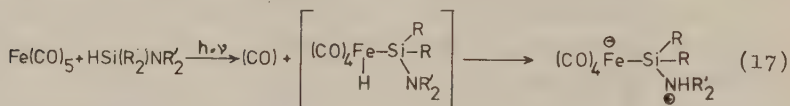
Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von

$\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ oberhalb von $m/e = 80$ ($m/e = 28 \equiv 100 \%$).

auch die Darstellung von Triethylammoniumsalzen (22, 23) :



Verwendet man Aminosilane zur oxidativen Addition an $\text{Fe}(\text{CO})_5$, so besteht die Möglichkeit, daß das Wasserstoffatom nach erfolgter Addition des Silans als Proton vom Eisen zum Stickstoff wandert. Auf diese Weise könnte der Weg zu basenstabilisierten Silylenkomplexen eröffnet werden :



Die so erhaltenen Komplexe sind Analoga der von T.J.Marks et al. (5) beschriebenen basenstabilisierten, monomeren Germolen-, Stannylene- und Plumbylene-Komplexen der Form :



Versuche, dimere Komplexe vom Typ $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}'\text{R}^2)]_2$ mittels Basen zu öffnen, wie dies bei den entsprechenden Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen gelang (5, 28), scheiterten bei den Siliciumverbindungen bislang; Lediglich der Silylenkomplex $[(\text{CO})_5\text{W}(\text{SiJ}_2)]_2$ ließ sich in THF zu einem wenig stabilen Monomeren umwandeln (13). Aus diesem Grund schien der Versuch nach Gl.17 stabile monomere Silylenkomplexe darzustellen besonders interessant.

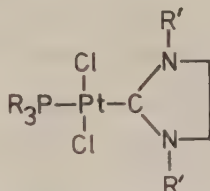
1.4.1. Darstellung von $(\text{CO})_4\text{Fe-SiMe}_2\cdot\text{NHEt}_2$

Bei der Reaktion von $\text{HSiMe}_2(\text{NEt}_2)$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Petrolether unter UV-Bestrahlung bildet sich, bevorzugt am Lampenfinger, $(\text{CO})_4\text{Fe-SiMe}_2\cdot\text{HNEt}_2$ in Form gelber wachsweniger Kristalle, welche sich schon im Verlauf der Reaktion rotbraun verfärben und nur bei Temperaturen unter -20°C längere Zeit haltbar sind.

1.4.2. Darstellung von $(\text{CO})_4\text{Fe-Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$

Wird eine Petroletherlösung von 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-sila-

imidazolidin und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit UV-Licht bestrahlt, so bildet sich $(\text{CO})_4\text{Fe-Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ als gelbliches, in Petroether unlösliches Pulver, welches bei Raumtemperatur einige Tage, bei -20°C längere Zeit haltbar ist. Diese Verbindung, basenstabilisiert durch den eigenen, bifunktionellen Stickstoffliganden, entspricht prinzipiell dem $(\text{CO})_4\text{Fe-SiMe}_2\cdot\text{NHET}_2$ und stellt damit einen weiteren basenstabilisierten monomeren Silylenkomplex dar. Obwohl Carbenkomplexe mit dem Imidazolidinsystem beschrieben wurden (39),



konnte bei der Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe-Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ keine Reaktion bewirkt werden. Eine Umsetzung mit Bu-Li führte lediglich zur Zersetzung der Verbindung, so daß kein Imidazolidin-analoger Komplex erhalten werden konnte.

1.4.3. IR-Spektren

Die IR-Spektren der beiden Silylenkomplexe $(\text{CO})_4\text{Fe-SiMe}_2\cdot\text{NHET}_2$ und $(\text{CO})_4\text{Fe-Si}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ zeigen jeweils eine scharfe Bande bei 3220 bzw. 3185 cm^{-1} , die sich der (NH)-Valenzschwingung zuordnen läßt (Abb.7). Von silylsubstituierten tertiären Ammoniumsalzen sind keine IR-Daten verfügbar, da bei der Protonierung von Silylaminen sofort die Si-N-Bindung gespalten wird (Gl.18), jedoch wird für tertiäre Ammoniumsalze mit dem $[\text{BCl}_4]^-$ -Anion die (NH)-Valenzbande zwischen 3100 und 3300 cm^{-1} gefunden (40). Wie der Vergleich der



IR-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit den Marks'schen Komplexen, sowie mit verschiedenen Salzen $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]_2$ ergibt (Tab.11, Abb.8), ordnen sich die Silylenkomplexe

	Komplex	cm ⁻¹
a	(CO) ₄ FeSnR ₂ .THF, R=t-Bu	2018, 1940, 1900 (5)
	R=Ph	2028, 1945, 1915 (5)
b	(CO) ₄ FeSi(Cl)N(Ph)(CH ₂) ₂ NH(Ph)	2050, 1966, 1925, 1896, 1880
b	(CO) ₄ FeSiMe ₂ .NHet ₂	1996, 1900sch, 1868br
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiCl ₃)]	2040, 1962, 1920, 1905sch, 1892, 1870
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiCl ₂ Me)]	2020, 1934, 1900, 1880, 1840sch
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiCl ₂ Cy)]	2020, 1925, 1905sch, 1830
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiClCl ₂ H ₈)]	2010, 1915, 1875, 1850sch
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiClMe ₂)]	2000, 1910, 1880, 1865, 1830sch
b	[NEt ₄][(CO) ₄ Fe(SiClPh ₂)]	2010, 1920, 1890, 1875, 1855, 1840sch

Tab.11:

IR-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich für Komplexe des Typs $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{MR}_2) \cdot \text{B}$ sowie für Salze der Art $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$; a =Lösung in THF, b =Verreibung in Nujol.

nahtlos in die Reihe dieser Verbindungen ein, wobei die positive Ladung der Aminostickstoffatome und die negative Ladung an den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Resten deutlich in der Lage der entsprechenden Banden zum Ausdruck kommt. So zeigen die Anionen, je nach Substitution der Siliciumatome, drei Banden: die erste zwischen 2000 und 2040 cm^{-1} , die zweite zwischen 1910 und 1960 cm^{-1} und die dritte mehrfach aufgespaltene, breite Bande mit ihrem Schwerpunkt zwischen 1860 und 1900 cm^{-1} .

1.4.4. Das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$

Auf Grund der großen Empfindlichkeit der Verbindung konnte von $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2 \cdot \text{NHet}_2$ kein Massenspektrum erhalten werden. Das Massenspektrum von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ (Abb.9) zeigt zwei sich vom Molpeak herleitende Abbaureihen. Die eine Reihe leitet sich direkt vom Molpeak durch schrittweisen CO-Verlust her, die andere Reihe nimmt ihren Anfang

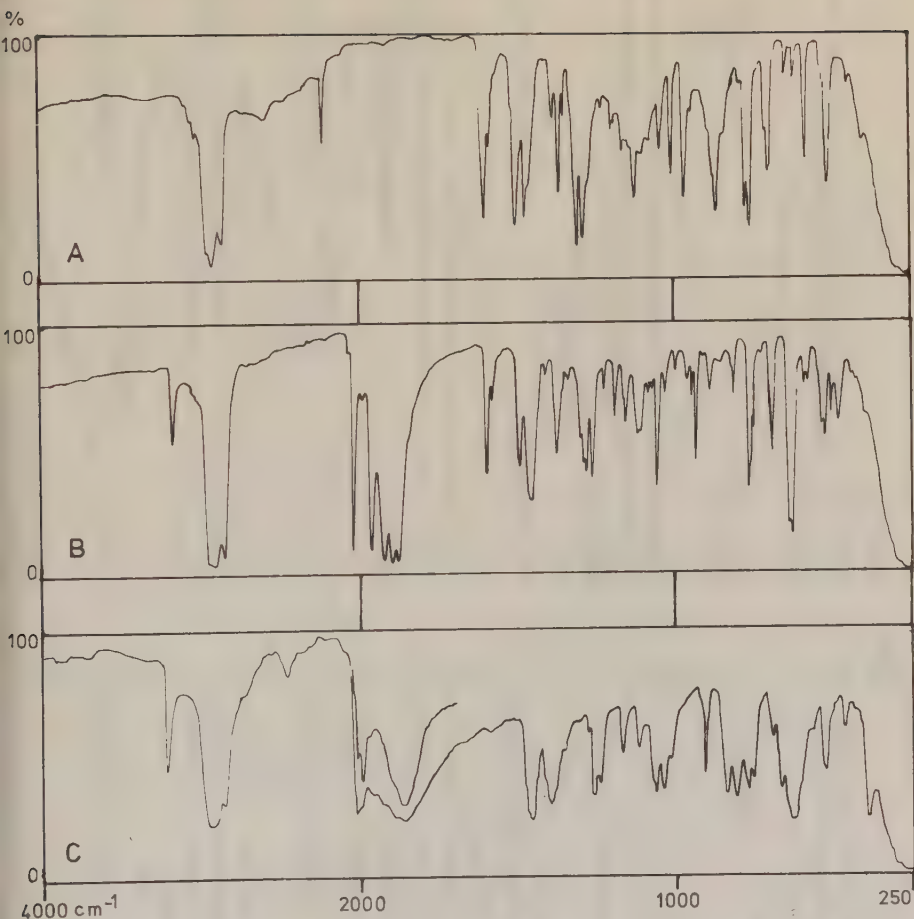
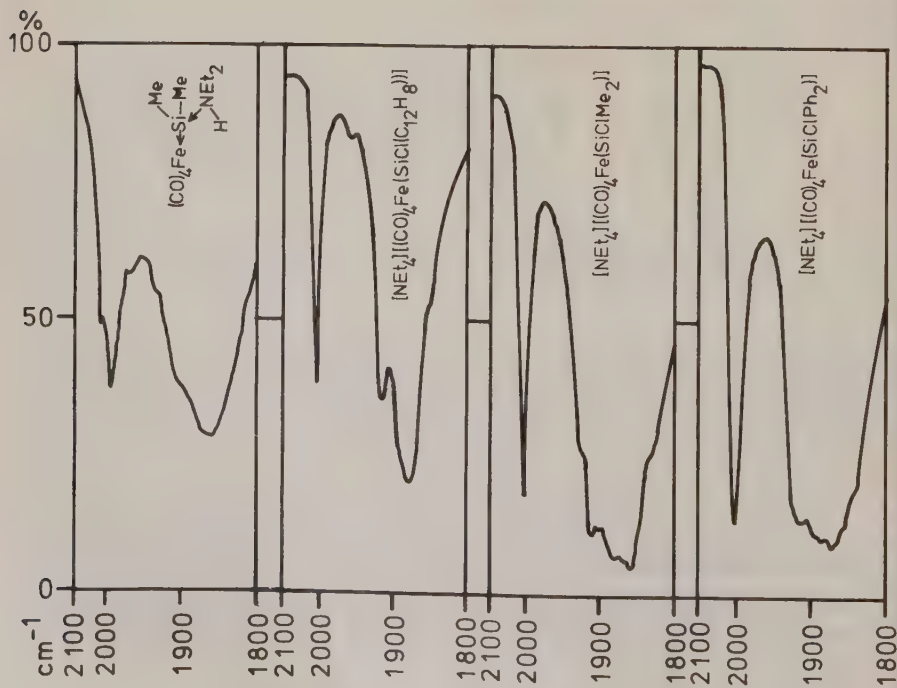
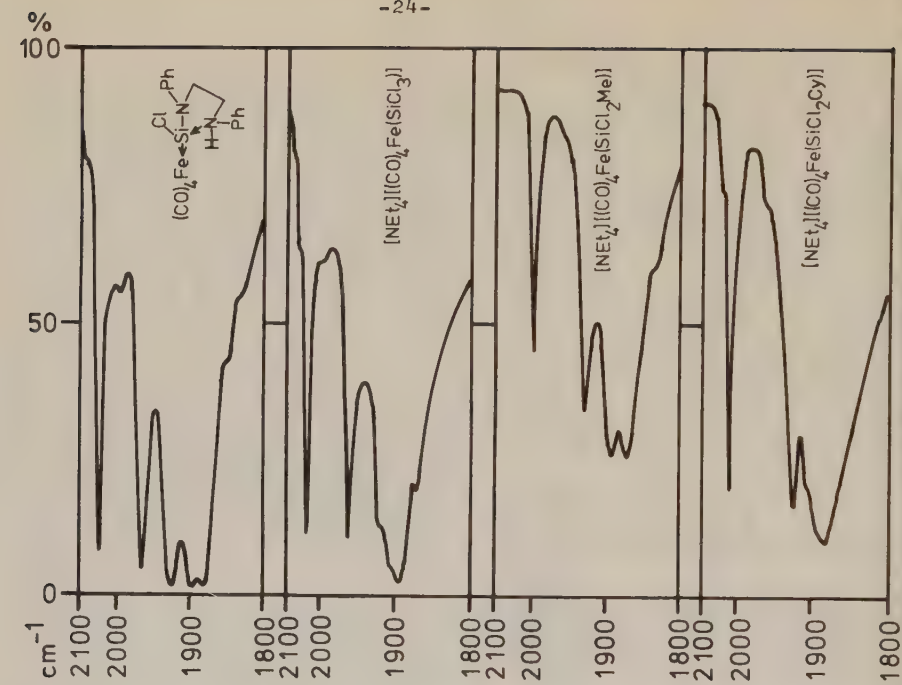
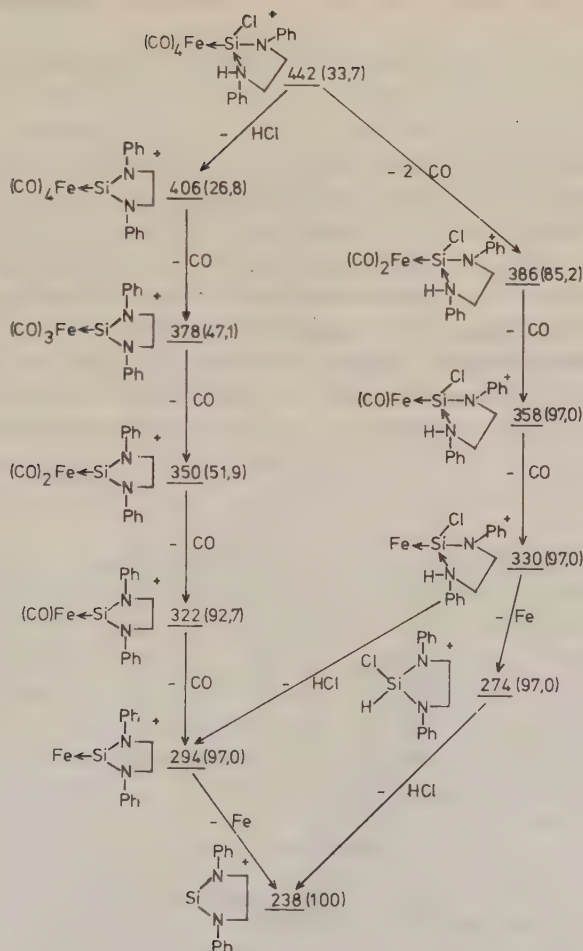


Abb.7:

IR-Spektren des 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidins A, sowie die IR-Spektren von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ B und $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2.\text{NHEt}_2$ C, alle als Verreibung in Nujol.

durch HCl-Abspaltung aus dem Molekülion, gefolgt von stufenweisem CO-Abbau. Unterhalb von $m/e = 238$ wird das Massenspektrum von den Abbauprodukten des Silaimidazolidinsystems bestimmt. Da dieser Teil des Spektrums wenig aussagekräftig ist, ist er in Abb.9 weggelassen.





bb.9:

Massenspektroskopisches Abbauschema von $(\text{CO})_4\text{FeSiClN}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ im Bereich oberhalb von $m/e = 238$ ($m/e = 238 \equiv 100\%$).

bb.8:

R-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von Salzen des Typs $[\text{NEt}_4]^+(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$, sowie von $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{NHEt}_2$ und $(\text{CO})_4\text{FeSiClN}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$, alle als Verreibung in Nujol.

2. Versuche zur Darstellung von Silylen-Chrom- und Mangan-Komplexen

2.1. Versuch zur Darstellung von $(C_6H_6)Cr(CO)_2(SiCl_2)$

Bei dem Versuch zur Darstellung von $(C_6H_6)Cr(CO)_2(SiCl_2)$ wird als Ausgangsverbindung das entsprechende Anion $[(C_6H_6)Cr(CO)_2(SiCl_3)]^-$ benötigt, um es der Chloridabstraktion mittels $AlCl_3$ zu unterwerfen. Ueber Deprotonierungsversuche an dem in der Literatur beschriebenen Komplex $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ (41) liegen keine Untersuchungen vor. Wird das Carbonylhydrid in Dichlormethan mit $[NEt_4]Cl$ versetzt, so tritt keine Reaktion ein. Wird die Lösung jedoch mit DBU zur Reaktion gebracht, so zeigt das IR-Spektrum der

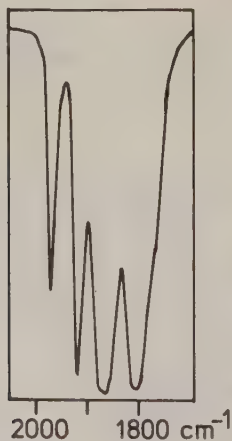
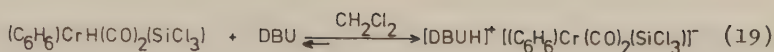


Abb. 10:

IR-Spektrum einer Lösung von $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ in Gegenwart von DBU. $\nu(CO)$ -Bereich einer Lösung in Dichlormethan.

Lösung (Abb. 10, Tabl 2) im $\nu(CO)$ -Bereich neben den Banden des Carbonylhydrids zwei langwellig verschobene Banden, die für die Anwesenheit des Anions $[(C_6H_6)Cr(CO)_2(SiCl_3)]^-$ sprechen. Der Versuch, das gebildete Salz mit Petrolether auszufällen, bzw. durch Abziehen des Dichlormethans im Vakuum zu erhalten, scheiterte. Offensichtlich besteht lediglich in Lösung ein

Gleichgewicht :



Komplex	cm^{-1}	
$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$	1974	1923
$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]^-$	1860	1802

Tab.12:

Bandenlage der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ und $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]^-$, Lösung in Dichlormethan.

2.2. Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ mit AlCl_3 in Gegenwart von DBU

Wird eine Lösung von äquimolaren Mengen $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ und DBU in Dichlormethan mit der stöchiometrischen Menge AlCl_3 versetzt, so ändert sich die Farbe der Lösung sofort von bräunlich-grün nach tiefrot. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das vollständige Verschwinden der für das Carbonylhydrid und sein Anion charakteristischen Banden und dafür zwei neue Banden, die dem einzigen isolierbaren Produkt, dem $(\text{C}_6\text{H})\text{Cr}(\text{CO})_3$, zuzuordnen sind (Tab.13). Auch wenn die

	cm^{-1}		Lösemittel
gef.	1976	1916	Dichlormethan
(42)	1987	1917	Cyclohexan

Tab.13:

Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ im Vergleich mit Werten der Literatur.

Umsetzung in Gegenwart von Pyridin durchgeführt wird, liefert sie in unveränderter Ausbeute nur das selbe Produkt.

2.3. Versuche zur Darstellung von $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiR}^1\text{R}^2)$

2.3.1. Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ mit AlCl_3

Wenn $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ mit AlCl_3 in Petrolether zur Reaktion gebracht wird, so ist das einzige isolierbare Produkt das entsprechende Hydrid $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$, dessen Identität durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen Daten des $(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ bestätigt wird (Tabn.14, 15).

Komplex	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$		$\nu(\text{MnH})/\text{cm}^{-1}$	
$(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$	2024	1973	--	Petrolether
	2012	1955	1870	Film
$(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$	2028	1977	1889	Cyclohexan(22)

Tab.14:

IR-Daten von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ und $(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ im $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{MnH})$ -Bereich.

Komplex	Cp-H	-CH ₃	Mn-H
$(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$	4,8 ppm	2,1 ppm	-9,2 ppm
relative Intensität	4	3	1
$(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$	keineAngabe	- - -	-9,7 ppm(22)

Tab.15:

^1H -NMR-Daten von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ und $(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$, als Lösung in CDCl_3 gegen TMS.

2.3.2. Darstellung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$

Entsprechend der in der Literatur beschriebenen Darstellung von $(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiPh}_3)$ (22), gelingt die Darstellung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ aus $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ und HSiClPh_2 in Petroletherlösung unter UV-Bestrahlung. Die Verbindung bildet gelbe, mäßig luftstabile Kristalle. Die spektroskopischen Daten sind in Tab.16 wiedergegeben.

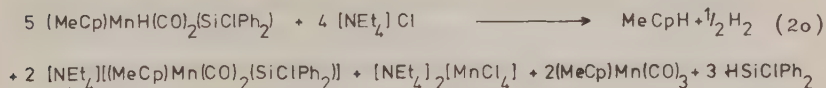
IR, in Nujol	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$		$\nu(\text{MnH})/\text{cm}^{-1}$		
	1992	1940	1875		
$^1\text{H-NMR}$, in THF-d_8 rel.Int.	Ph-H/ppm		Cp-H/ppm	$-\text{CH}_3$ /ppm	Mn-H/ppm
	7,63	7,25	4,48	1,89	-11,16
	4	6	4	3	1

Tab.16:

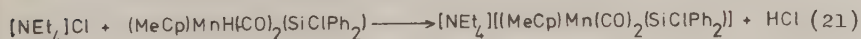
IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$.

2.3.3. Umsetzung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

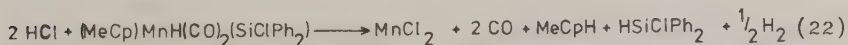
W.Jetz und W.A.G.Graham beschreiben zwar die Darstellung von $[\text{NEt}_4][(\text{Cp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ gemäß Gl.5, über die Reaktion des Hydrids $(\text{Cp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiPh}_3)$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ wird jedoch nichts mitgeteilt (23). Bei der Umsetzung von $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ in Dichlormethan findet praktisch keine Gasentwicklung statt. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte werden außer dem erwünschten Salz $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ eine Vielzahl von anderen Verbindungen gefunden, und zwar in Mengenverhältnissen wie sie der Gesamtgleichung entsprechen:



Besser verständlich wird diese komplexe Reaktionsgleichung, wenn man die möglichen Einzelschritte betrachtet, an deren Anfang die erwartete Reaktion des Hydrids mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ steht:



Das neben dem Salz $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ entstehende HCl reagiert mit weiterem Hydrid,



wodurch dieses zersetzt wird. Das nach Gl.22 resultierende MnCl_2 reagiert mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ zum Tetrachloromanganat,



das in Gl.22 frei gesetzte Kohlenmonoxid bildet mit weiterem $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ unter reduktiver Eliminierung HSiClPh_2 und $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$:



Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden beim $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ ist gegenüber der beim Hydrid $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ deutlich langwellig verschoben, wie es für die Bildung eines Anions zu erwarten ist (Tab.17).

Komplex	cm^{-1}	
$[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$	1865	1785
$(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$	1992	1940

Tab.17:

Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ und $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$, in Nujol.

2.4. Reaktion von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ mit AlCl_3

Bei der Reaktion von $[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ mit AlCl_3 in Petrolether oder Benzol lassen sich unter den Reaktionsprodukten lediglich HSiClPh_2 , $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ IR-spektroskopisch nachweisen.

C. Beschreibung der Versuche

1. Apparative Hilfsmittel und Analysenmethoden

1.1. Apparative Hilfsmittel

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Kalium, Natrium/Blei-Legierung oder $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die Reaktionen unter UV-Bestrahlung wurden in einer Bestrahlungsapparatur mit Zwangsumlauf der Firma Normag vorgenommen. Zur Bestrahlung diente ein 150 W Quecksilberdampf-tauchbrenner der Hanauer Quarzlampengesellschaft, dessen Licht durch Duranglas gefiltert wurde.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: IR-Gitterspektrometer 225 und 475 der Firma Perkin-Elmer.

^1H -NMR: T-60 und XL-100 der Firma Varian.

MS: CH7 der Firma Varian, bei 70 eV und variabler Temperatur.

Mößbauer: Der experimentelle Aufbau ist unter l.c. (43) beschrieben.

Molekulargewichte: Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol vorgenommen.

1.2. Analysenmethoden

Sämtliche Analysen wurden von der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps Universität Marburg durchgeführt, und zwar

C, H, N: Bestimmungen dieser Art wurden im Mikroverfahren mit einer Apparatur der Firma Heraeus durchgeführt, bei Schwerverbrennbarkeit der Substanz wurde ein Zuschlag von Co_2O_3 verwendet.

Cl: Chlorhaltige Verbindungen wurden nach Wurzschnitt aufgeschlossen und der Chlorgehalt argentometrisch bestimmt.

Fe: Eisenhaltige Substanzen wurden nach Wurzschnitt aufge-

schlossen und der Eisengehalt mit den Methoden der Atomabsorption bestimmt.

CO: Der Kohlenmonoxidgehalt wurde nach der Methode von A.D. Campbell und P.E. Nelson bestimmt (44). Da in Dichlormethan keine vollständige Freisetzung des Kohlenmonoxids erfolgte, wurde Tetrachlormethan als Lösemittel benutzt.

2. Ausgangspräparate

AlCl_3 , 1,2-Bis-anilinoethan, HSiCl_3 , HSiCl_2Me , HSiClMe_2 , $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$, n-BuLi, 1,5-Diazabicyclo(5,4,0)undecen-5, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, und $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden gekauft.

HSiClPh_2 wurde nach den Vorschriften von R.A. Benkeser et al. sowie S. Mawazing hergestellt (45, 46).

HSiCl_2Cy war nach Methoden der Literatur aus HSiCl_3 und CyMgBr zugänglich (47, 48).

$\text{HSiCl}_2(\text{t-Bu})$ und $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$ wurden nach M. Weidenbruch et al. hergestellt (49, 50).

9-Chlor-9-silafluoren war nach H.G. Gilman und R.D. Gorsich aus 2,2'-Dibrombiphenyl zugänglich (51, 52, 53).

$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{CrH}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)$ wurde nach der Vorschrift von W. Jetz und W.A.G. Graham aus HSiCl_3 und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ hergestellt (41, 54).

$[\text{NEt}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiCl}_3)]$ war nach W. Jetz und W.A.G. Graham zugänglich (23).

$[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]$ wurde nach der Beschreibung von W. Jetz und W.A.G. Graham dargestellt (23).

3. Beschreibung der Versuche

3.1.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiClMe_2 und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 20,50 g HSiClMe_2 (216,66 mMol)
 43,70 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (223,07 mMol)
 12,00 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (72,42 mMol)

Eine Lösung von 20,50 g HSiClMe_2 und 43,70 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 400 ml Petrolether wurde 36 Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach dieser Zeit war keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten. Von der Reaktionslösung wurde wenig $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abgetrennt und unumgesetztes HSiClMe_2 und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zusammen mit dem gesamten Petrolether im Vakuum entfernt. Das zurückgebliebene rote Oel wurde in 500 ml Dichlormethan aufgenommen, wobei eine rotbraune Lösung entstand. Auf Zugabe von 12,00 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ begann eine lebhaftere HCl-Entwicklung und die Lösung färbte sich rapide dunkelrot, sodaß die Reaktion nach zwei Stunden abgebrochen werden mußte, um einer Zersetzung der gesamten Substanz vorzubeugen. Dazu wurden das Lösungsvolumen auf 100 ml eingengt und 300 ml Petrolether zugefügt. Darauf erfolgte die Abscheidung eines rötlichen Oeles, von welchem die Mutterlauge dekantiert wurde; noch während des Dekantierens verfärbte sich die Mutterlauge schwarzrot unter Abscheidung schwarzer teeriger Flocken. Das abgetrennte Oel wurde beim Rühren mit Petrolether fest, und es resultierten 18,60 g eines rosaroten Pulvers. Beim Versuch, einen Teil dieses Pulvers in Dichlormethan zu lösen und anschließend mit Petrolether fraktioniert wieder auszufällen, zersetzte sich die Dichlormethanlösung unter Dunkelfärbung und Ausscheidung dunkler Flocken, sodaß das bei der Reaktion entstandene Salz $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$ nicht vom unumgesetzten $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ abgetrennt werden konnte, was in den Analysenwerten zum Ausdruck kommt.

Ausbeute: 18,60 g unreines $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$
 ca. 13 % bezogen auf eingesetztes HSiClMe_2

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ClFeNO}_4\text{Si}$ (391,754)

	C	H	Cl	Fe	N
ber.:	42,92	6,69	9,05	14,26	3,58
gef.:	42,75	8,36	17,10	9,70	5,02

3.2.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiCl_2Me und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 18,40 g HSiCl_2Me (159,95 mMol)
 35,20 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (179,68 mMol)
 8,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (51,30 mMol)

Eine Lösung von 18,40 g HSiCl_2Me und 35,20 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 350 ml Petrolether wurde mit UV-Licht bestrahlt. Als nach 20 Stunden die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen war, wurde die Lösung von wenig ebenfalls gebildetem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abgetrennt und der Petrolether, sowie überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und HSiCl_2Me im Vakuum entfernt. Es blieben 13,2 g rotbraunes Öl zurück, die zusammen mit 8,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ in 200 ml Dichlormethan gelöst und unter Durchleiten von Stickstoff gerührt wurden. Nach vier Stunden war die HCl-Entwicklung so gut wie abgeschlossen. Die Lösung wurde auf 50 ml eingengt und mit 250 ml Petrolether versetzt. Die so ausgefällten 18,20 g weißes feinkristallines $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$ wurden abgefrittet und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,20 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$
 27,6 % bezogen auf eingesetztes HSiCl_2Me

Analysen: $\text{C}_{13}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{FeNO}_4\text{Si}$ (412,172)

	C	H	Cl	N
ber.:	37,88	5,62	17,20	3,40
gef.:	36,78	5,61	17,77	3,32

3.3.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiCl_2Cy und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 25,00 g HSiCl_2Cy (136,50 mMol)
 36,40 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (185,81 mMol)
 7,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (45,26 mMol)

25,00 g HSiCl_2Cy wurden zusammen mit 36,40 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 400 ml Petrolether gelöst und 24 Stunden mit UV-Licht bestrahlt, wobei sich CO entwickelte. Danach wurde die Lösung von ebenfalls gebildetem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abfiltriert und der Petrolether, sowie überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum entfernt. Das

zurückgebliebene Öl wurde in 200 ml Dichlormethan aufgelöst, mit 7,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ versetzt und unter Durchleiten von Stickstoff gerührt. Nach sechs Stunden war die HCl -Entwicklung praktisch beendet. Die Lösung wurde auf 50 ml eingeeengt und mit 300 ml Petrolether versetzt. Die so ausgefällten 18,10 g feinkristallines weißes $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$ wurden abgefrittet und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,10 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$
 27,6 % bezogen auf eingesetztes HSiCl_2Cy

Analysen: $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{FeNO}_4\text{Si}$ (480,292)

	C	H	Cl	Fe	N
ber.:	45,01	6,51	14,76	11,63	2,92
gef.:	44,36	6,71	15,79	9,52	3,73

3.4.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$

Ansatz: 3,05 g $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$ (17,06 mmol)
 3,80 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (19,40 mmol)

Eine Lösung von 3,05 g $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$ und 3,80 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 70 ml Petrolether wurde 30 Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt. Sofort nach Bestrahlungsbeginn entwickelte sich CO , gleichzeitig begann eine Abscheidung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, während sich die Lösung im Verlauf der Reaktion über orange nach dunkelgrün verfärbte. Durch Abfrittten wurden 2,50 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (71 % bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$) aus der Reaktionslösung entfernt. Nach dem Abziehen des Petrolethers und des nicht umgesetzten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ blieb ein braunes Öl zurück, welches sich IR-spektroskopisch als verunreinigtes $\text{HSiCl}(\text{t-Bu})_2$ erwies.

3.5.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{HSiCl}_2\text{t-Bu}$

Ansatz: 5,10 g $\text{HSiCl}_2\text{t-Bu}$ (32,46 mmol)
 7,30 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (37,26 mmol)

5,10 g $\text{HSiCl}_2\text{t-Bu}$ und 7,30 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden in 100 ml Petrolether gelöst und anschließend 22 Stunden lang mit

UV-Licht bestrahlt. Unter CO-Entwicklung entstand eine orangerote Lösung, welche von 1,50 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ abgefrittet wurde (22 % bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Nach Entfernung des Petrolethers zusammen mit unumgesetztem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum, blieb ein rotes Oel zurück, welches sich IR-spektroskopisch als ein Gemisch aus $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiCl}_2\text{t-Bu})$ und unumgesetzte $\text{HSiCl}_2\text{t-Bu}$ erwies. Beim Auflösen dieses Oeles in 50 ml Dichlormethan trat eine Gasentwicklung unter Dunkelrotfärbung der Lösung ein, und das sehr empfindliche Carbonylhydrid zersetzte sich innerhalb weniger Sekunden.

3.6.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSiClPh_2 und anschließende Reaktion mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 55,90 g HSiClPh_2 (255,53 mmol)
 51,00 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (260,34 mmol)
 10,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (63,36 mmol)

51,00 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden zusammen mit 55,90 g HSiClPh_2 in 400 ml Petrolether gelöst und 27 Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde der Petrolether, sowie überschüssiges $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Vakuum entfernt. Es blieben 70,5 g eines rotbraunen Oeles übrig, welches sich IR-spektroskopisch als Mischung von $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiClPh}_2)$ und HSiClPh_2 erwies. Auf die Isolierung des sehr empfindlichen Carbonylhydrids wurde verzichtet und das gesamte Oel in 300 ml Dichlormethan aufgenommen. Zu der so erhaltenen Lösung wurden 10,50 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ gegeben und unter Rühren Stickstoff durchgeleitet. Nach sechs Stunden war die HCl-Entwicklung praktisch beendet, und die auf ein Volumen von 50 ml eingeeengte Lösung wurde mit 300 ml Petrolether versetzt. Es fielen 30,95 g weißes feinkristallines $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$ aus. Der Niederschlag wurde abgefrittet, mit 50 ml Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge konnten 40,0 g unverändertes HSiClPh_2 zurückerhalten werden.

Ausbeute: 30,95 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$
 23,5 % bezogen auf eingesetztes HSiClPh_2

Analysen: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClFeNO}_4\text{Si}$ (515,890)

	C	H	Cl	N
ber.:	55,80	5,86	6,87	2,72
gef.:	55,40	5,78	8,27	3,04

3.7.: Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 9-Chlor-9-silafluoren
($\text{HSiClCl}_{12}\text{H}_8$) und anschließende Reaktion mit $[\text{Net}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 8,00 g $\text{HSiClCl}_{12}\text{H}_8$ (36,91 mmol)
 14,57 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (74,37 mmol)
 3,00 g $[\text{Net}_4]\text{Cl}$ (18,10 mmol)

14,57 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden zusammen mit 8,00 g $\text{HSiClCl}_{12}\text{H}_8$ in 400 ml Petrolether gelöst und sechs Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt. Nach Ende der Bestrahlung wurde die orange-rote Lösung von 3,20 g eines ockerfarbenen Feststoffes abgefrittet und der Petrolether im Vakuum abgezogen. Es blieben 7,60 g rotes öliges $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiClCl}_{12}\text{H}_8)$ zurück, die sofort in 200 ml Dichlormethan aufgelöst und mit 3,00 g $[\text{Net}_4]\text{Cl}$ versetzt wurden. Es begann eine langsame HCl -Entwicklung aus der orange-gelben Lösung. Da sich die Lösung nach sechsständigem Rühren unter Durchleiten von Stickstoff spontan dunkelrot färbte, wurde die Reaktion trotz anhaltender HCl -Entwicklung abgebrochen, indem das Volumen im Vakuum auf 50 ml verringert und mit 300 ml Petrolether versetzt wurde. Es konnten so 6,10 g durch $[\text{Net}_4]\text{Cl}$ verunreinigtes $[\text{Net}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCl}_{12}\text{H}_8)]$ erhalten werden.

Analysen:

	C	H	Cl	Fe	N
gef.:	52,09	6,87	14,80	8,31	4,30
ber.:	56,10	5,49	6,90	10,87	2,73
(für $[\text{Net}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCl}_{12}\text{H}_8)]$)					
	57,99	12,16	21,39	--	8,45
(für $[\text{Net}_4]\text{Cl}$)					

Der nach der Bestrahlung abgetrennte, in Petrolether nicht-lösliche ockerfarbene Feststoff erwies sich IR- und massenspektroskopisch als ein Gemisch aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiCl}_{12}\text{H}_8)$ und $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$. Beim Versuch, das Gemisch an neutralem Al_2O_3 säulenchromatographisch zu trennen, zersetzte sich die Substanz

unter Gasentwicklung auf dem Trägermaterial.

Analysen:

	C	H
gef.:	70,30	4,69
ber.:	46,55	1,56
(für $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{SiC}_{12}\text{H}_8)$)		
	86,70	4,85
(für $\text{Si}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$)		

3.8.: Umsetzung von unreinem $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$ mit AlCl_3

Ansatz: 5,20 g $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$ (25,08 mmol bezogen auf Cl, 9,03 mmol bezogen auf Fe)
3,60 g AlCl_3 (27,00 mmol)

5,20 g unreines $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe}_2)]$ aus Versuch 3.1. wurden zusammen mit 3,60 g AlCl_3 vier Stunden lang in 70 ml Petrolether gerührt. Die hellgelbe Lösung wurde dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Petrolether 20 Minuten lang gerührt. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden auf 5 ml eingeeengt und auf -20°C abgekühlt, dabei fielen 0,31 g $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$ als hellgelbes Pulver aus. Aus der Mutterlauge konnten weitere 0,18 g verunreinigtes $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$ durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Ausbeute: 0,31 g $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiMe}_2)]_2$
15,2 % bezogen auf eingesetztes Fe

Analysen: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ (452,092)

	C	H	Fe
ber.:	31,88	2,68	24,71
gef.:	29,91	2,73	23,42

3.9.: Umsetzung von $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$ mit AlCl_3

Ansatz: 3,00 g $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$ (8,73 mmol)

1,28 g AlCl_3

(9,60 mmol)

3,60 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$ und 1,28 g AlCl_3 wurden zusammen in 100 ml Petrolether gerührt. Nach 24 Stunden wurde vom in Petrolether unlöslichen, schmierigen Rückstand dekantiert und dieser zweimal mit je 20 ml Petrolether 10 Minuten lang gerührt. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden im Vakuum auf 30 ml eingeeengt und dann auf -20°C abgekühlt. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der in der Kälte abgefrittet und im Vakuum getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 1,30 g $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$ als gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1,30 g $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClMe})]_2$

60 % bezogen auf eingesetztes $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Me})]$

Analysen: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ (492,928)

	C	H	Cl	Fe
ber.:	24,37	1,23	14,38	22,66
gef.:	24,84	1,75	14,50	20,90

Molekulargewicht: 548 (kryoskopisch, in Benzol)

3.10.: Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$ mit AlCl_3

Ansatz: 6,49 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$ (13,51 mmol)

2,00 g AlCl_3 (15,00 mmol)

2,00 g AlCl_3 wurden zusammen mit 6,49 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$ in 120 ml Petrolether gerührt. Nach einer Stunde wurde die Lösung vom Bodensatz dekantiert und der Rückstand mit 50 ml Benzol gerührt. Der benzolische Extrakt wurde im Vakuum eingetrocknet, wobei er sich bis zur Erstarrung des Benzols abkühlte. Nachdem der feste Rückstand Raumtemperatur angenommen hatte, zeigte er folgende Analysenwerte:

C	H	N
39,12	4,43	3,67

Nach sechzehnständigem Verweilen im Hochvakuum blieben

1,61 g gelbes $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCy})]_2$ zurück.

Ausbeute: 1,61 g $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClCy})]_2$
 37,9 % bezogen auf eingesetztes $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2\text{Cy})]$

Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ (629,168)

	C	H	Fe	N
ber.:	38,18	3,52	17,75	0
gef.:	37,83	3,88	15,61	0

3.11.: Umsetzung von $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$ mit AlCl_3

Ansatz: 3,62 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$ (7,02 mmol)
 1,00 g AlCl_3 (7,50 mmol)

3,62 g $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClPh}_2)]$ wurden zusammen mit 1,00 g AlCl_3 in 100 ml Petrolether fünf Stunden lang gerührt. Danach wurde die Lösung vom Ungelösten dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden im Vakuum vom Petrolether befreit und hinterließen 0,63 g eines roten Oeles, welches sich IR-spektroskopisch als $(\text{CO})_4\text{FeH}(\text{SiClPh}_2)$ erwies (23,2 % bezogen auf eingesetztes Salz).

Der in Petrolether ungelöste Rückstand wurde zweimal mit je 100 ml Benzol gerührt und die vereinigten Benzolextrakte auf 10 ml eingeengt. Auf Zugabe von 100 ml Petrolether fielen 0,18 g eines rotbraunen Feststoffes aus, der die analytische Zusammensetzung zeigte:

C	H	Fe	N
45,69	3,48	10,05	0

Beim Abkühlen der Benzol/Petroletherlösung auf -50°C froren 0,51 g eines orangegelben Feststoffes aus, der in der Kälte abgefrittet wurde. Dieser Feststoff zeigte die analytische Zusammensetzung:

C	H	Fe	N
42,16	2,80	13,57	0

Die Massenspektren beider Fraktionen zeigten die Anwesenheit von $[(CO)_4Fe(SiPh_2)]_2$. Für $[(CO)_4Fe(SiPh_2)]_2$ ist die berechnete analytische Zusammensetzung folgende:

C	H	Fe	N
54,88	2,88	15,95	0

3.12.: Darstellung von $Fe_2(CO)_7(SiMe_2)_2$

Ansatz: 8,40 g unreines $[NEt_4][(CO)_4Fe(SiClMe_2)]$
 (40,51 mMol bezogen auf Cl, 14,59 mMol bezogen auf Fe)
 5,80 g $AlCl_3$ (43,50 mMol)

8,40 g unreines $[NEt_4][(CO)_4Fe(SiClMe_2)]$ aus Versuch 3.1. wurden zusammen mit 5,80 g $AlCl_3$ sechzehn Stunden lang in 100 ml Petrolether gerührt. Nach dieser Zeit wurde die klare gelbe Lösung von einem klebrigen Rückstand dekantiert. Dieser Rückstand wurde dreimal mit je 20 ml Petrolether 20 Minuten lang gerührt und die vereinigten Petroletherlösungen mit UV-Licht bestrahlt. Nach sechs Stunden war die CO-Entwicklung beendet, und die Lösung hatte ihre Farbe von gelb nach orange geändert. Das Lösungsvolumen wurde im Vakuum auf 30 ml verringert und über Nacht bei $-20^\circ C$ aufbewahrt. Es kristallisierten 1,20 g gelboranges $Fe_2(CO)_7(SiMe_2)_2$ aus.

Ausbeute: 1,20 g $Fe_2(CO)_7(SiMe_2)_2$
 38,8 % bezogen auf eingesetztes Fe

Analysen: $C_{11}H_{12}Fe_2O_7Si_2$ (424,081)

	C	H	Fe
ber.:	31,16	2,85	26,34
gef.:	30,92	2,96	24,17

3.13.: Darstellung von $Fe_2(CO)_7(SiClMe)_2$

Ansatz: 0,783 g $[(CO)_4Fe(SiClMe)]_2$ (1,59 mMol)

Eine Lösung von 0,783 g $[(CO)_4Fe(SiClMe)]_2$ in 120 ml Petrolether wurde mit UV-Licht bestrahlt. Es entwickelte sich

CO und die ursprünglich gelbe Lösung färbte sich rotbraun. Nach drei Stunden wurde die Lösung durch Abfritten von der entstandenen Trübung befreit und das klare Filtrat im Vakuum auf ein Volumen von 10 ml eingeeengt. Nach Abkühlung auf -40°C wurde schnell in der Kälte abgefrittet und der moosgrüne Rückstand auf der Fritte im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,48 g pyrophores $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$ erhalten.

Ausbeute: 0,48 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiClMe})_2$
65 % der Theorie

Analysen: $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{O}_7\text{Si}_2$ (464,916)

Die Substanz war so empfindlich, daß schon während der Einwaagen zu den Analysen eine beginnende Zersetzung unter Dunkelfärbung erfolgte.

	C	H	Cl	Fe
ber.:	23,25	1,30	15,25	24,02
gef.:	18,93	1,81	17,76	22,25

3.14.: Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$

Ansatz: 2,10 g $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]$ (5,02 mMol)
0,70 g AlCl_3 (5,25 mMol)

2,10 g $[\text{NEt}_3][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]$ und 0,70 g AlCl_3 wurden zusammen in 70 ml Petrolether gerührt. Nach drei Stunden wurde die klare gelborange Lösung vom Ungelösten dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Petrolether 20 Minuten lang gerührt. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden vier Stunden lang mit UV-Licht bestrahlt, wobei sofort eine CO-Entwicklung einsetzte, in deren Verlauf sich die Lösung dunkelrot färbte. Das Volumen der so gewonnenen Lösung wurde im Vakuum auf 5 ml eingeeengt und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Es fielen 0,28 g oranges, feinkristallines $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$ aus, das in der Kälte abgefrittet wurde.

Ausbeute: 0,28 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_7(\text{SiCl}_2)_2$
22,1 % bezogen auf eingesetztes Salz

Analysen: $\text{C}_7\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{O}_7\text{Si}_2$ (505,752)

	C	H	Cl	Fe	CO
ber.:	16,62	0	28,04	22,08	38,76
gef.:	17,83	0,78	28,11	21,16	37,10

Molekulargewicht: 480 (kryoskopisch, in Benzol)

3.15.: Darstellung von $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{HNEt}_2$

Ansatz:	10,50 g	HSiClMe_2	(110,97 mmol)
	16,10 g	HNEt_2	(220,13 mmol)
	22,00 g	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	(112,30 mmol)

10,50 g HSiClMe_2 wurden in 300 ml Petrolether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 16,10 g HNEt_2 in 80 ml Petrolether versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung vom gebildeten $[\text{H}_2\text{NEt}_2]\text{Cl}$ abgefrittet und das Ammoniumsalz zweimal mit je 40 ml Petrolether gewaschen (12,03 g $[\text{H}_2\text{NEt}_2]\text{Cl}$, 99 % bezogen auf eingesetztes HNEt_2). Die vereinigten Petroletherlösungen wurden mit 22,00 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ versetzt und mit UV-Licht bestrahlt. Es setzte sofort eine CO-Entwicklung ein. Nach etwa 30 Minuten begann die Abscheidung hellgelber Kristalle des Komplexes $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{HNEt}_2$ am Kühlfinger der Lampe. Im weiteren Verlauf der Reaktion setzte jedoch eine zunehmende Dunkelfärbung des Reaktionsproduktes ein, sodaß die Belichtung nach drei Stunden abgebrochen wurde. Vom Lampenfinger konnten so 3,26 g braunrötlich verfärbte, wachswichtige Kristalle gewonnen werden, welche bei Lagerung über 0°C zunehmend unter Dunkelfärbung Zersetzung erlitten. Aus der klaren Mutterlauge wurden bei -20°C weitere 1,18 g Komplex in Form hellgelber Kristalle ausgefroren. Bei -20°C gelagert, zeigte das Produkt keine Zersetzung.

Ausbeute: 4,44 g $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{HNEt}_2$
13,4 % bezogen auf eingesetztes HNEt_2

Analysen: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{FeNO}_4\text{Si}$ (299,185)

	C	H	Fe	N	CO
ber.:	40,15	5,73	18,67	4,68	37,45
gef.:	38,19	5,79	17,45	5,02	33,05

3.16.: Umsetzung von 1,2-Bis-anilinoethan mit n-BuLi und anschließende Umsetzung mit HSiCl₃

Ansatz: 11,00 g 1,2-Bisanilinoethan (51,81 mMol)
 80,0 ml 1,65 m n-BuLi in n-Hexan (132,0 mMol)
 270,0 g HSiCl₃ (1993,3 mMol)

11,00 g 1,2-Bis-anilinoethan wurden in 100 ml Diethylether gelöst und dann mit 80,0 ml 1,65 m n-BuLi in n-Hexan versetzt. Die Reaktion erfolgte unter Aufsieden des Diethylethers. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur fiel ein blaßrosa Pulver aus, welches durch Rühren in Suspension gehalten wurde. Diese Suspension wurde im Verlauf von drei Stunden zu 270,0 g HSiCl₃ getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde das entstandene LiCl abgefrittet und die Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Es blieben 13,60 g 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin zurück.

Ausbeute: 13,60 g 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin
 96 % bezogen auf eingesetztes 1,2-Bisanilinoethan

Analysen: C₁₄H₁₅ClN₂Si (274,829)

	C	H	N
ber.:	61,19	5,50	10,19
gef.:	58,49	5,50	9,34

3.17.: Umsetzung von Fe(CO)₅ mit 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin

Ansatz: 5,00 g 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin
 (18,20 mMol)
 5,60 g Fe(CO)₅ (28,60 mMol)

5,00 g 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin wurden zusammen mit 5,60 g Fe(CO)₅ in 500 ml Petrolether gelöst und mit UV-Licht bestrahlt. Unter CO-Entwicklung schied sich gelbliches (CO)₄FeSi(Cl)N(Ph)(CH₂)₂NH(Ph) aus der Lösung ab. Da sich ein Teil des Reaktionsproduktes auf der Oberfläche des Lampenfingers absetzte, wurde die Lampe alle

fünf Stunden aus der Apparatur genommen und gereinigt. Nach 28 Stunden Reaktionsdauer konnten 4,60 g Komplex aus der Lösung abgefrittet werden.

Ausbeute: 4,60 g $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$
57 % bezogen auf eingesetztes Silan

Analysen: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClFeN}_2\text{O}_4\text{Si}$ (442,719)

	C	H	N
ber.:	48,83	3,42	6,33
gef.:	46,79	4,06	6,34

3.18.: Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ mit $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$

Ansatz: 3,50 g $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ (7,91 mmol)
1,26 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ (7,60 mmol)

Eine Lösung von 3,50 g $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ in 50 ml Dichlormethan wurde mit 1,26 g $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ versetzt und 24 Stunden lang unter Durchleiten von Stickstoff gerührt. Es erfolgte keine Reaktion.

3.19.: Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ mit n-BuLi

Ansatz: 3,80 g $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ (8,58 mmol)
5,0 ml 1,65 m n-BuLi in n-Hexan (8,25 mmol)

3,80 g $(\text{CO})_4\text{FeSi}(\text{Cl})\text{N}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{Ph})$ wurden in 100 ml Diethylether gelöst und langsam unter Eiskühlung mit 5,0 ml 1,65 m n-BuLi in n-Hexan versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkel. Das gesamte Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und hinterließ ein schwarzbraunes Öl, dessen IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich nur eine sehr breite, nicht aufgelöste Bande zeigte.

3.20.: Umsetzung von $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ mit DBU

Ansatz: 0,62 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ (1,92 mmol)
 0,30 g DBU (2,00 mmol)

Eine Lösung von 0,62 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ in 20 ml Dichlormethan wurde mit 0,30 g DBU versetzt. Die vorher gelbe Lösung verfärbte sich sofort bräunlich-grün. Auf Zugabe von 100 ml Petrolether fiel sehr wenig gelber Niederschlag aus, welcher sich innerhalb weniger Sekunden dunkel färbte. Die Lösung wurde von diesem Niederschlag dekantiert. Aus der Lösung konnte über Nacht bei $-20^\circ C$ 0,50 g eines gelben Feststoffes ausgefroren werden, der sich IR-spektroskopisch als unverändertes $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ erwies.

3.21.: Umsetzung von $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ mit $AlCl_3$ in Gegenwart von DBU

Ansatz: 2,10 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ (6,51 mmol)
 1,01 g DBU (6,64 mmol)
 0,89 g $AlCl_3$ (6,68 mmol)

2,10 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$, in 100 ml Dichlormethan gelöst, wurden unter Rühren erst mit 1,01 g DBU und dann mit 0,89 g $AlCl_3$ versetzt. Die Lösung färbte sich unmittelbar bei der Zugabe des $AlCl_3$ rotbraun. Das Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt und der teerige braune Rückstand mit 200 ml Petrolether sechs Stunden lang gerührt. Nach Eintrocknen des Petroletherextraktes blieben 0,40 g eines gelben Pulvers übrig, welches sich IR- und massenspektroskopisch als $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ identifizieren ließ.

Ausbeute: 0,40 g $(C_6H_6)Cr(CO)_3$
 28,7 % bezogen auf eingesetztes Carbonylhydrid

3.22.: Umsetzung von $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ mit $AlCl_3$ in Gegenwart von Pyridin

Ansatz: 2,40 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ (7,44 mMol)
 1,10 g $AlCl_3$ (8,25 mMol)
 1,20 g Pyridin (15,17 mMol)

Eine Lösung von 2,40 g $(C_6H_6)CrH(CO)_2(SiCl_3)$ und 1,20 g Pyridin in 100 ml Dichlormethan wurde mit 1,10 g $AlCl_3$ umgesetzt. Die rotbraune Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt und der klebrige Rückstand sechs Stunden lang mit 200 ml Petrolether gerührt. Nach Einengung des Petroletherextraktes blieben 0,52 g gelbes $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ zurück.

Ausbeute: 0,52 g $(C_6H_6)Cr(CO)_3$
 32,6 % bezogen auf eingesetztes Carbonylhydrid

3.23.: Umsetzung von $[NEt_4][(MeCp)Mn(CO)_2(SiCl_3)]$ mit $AlCl_3$

Ansatz: 4,80 g $[NEt_4][(MeCp)Mn(CO)_2(SiCl_3)]$ (10,55 mMol)
 1,70 g $AlCl_3$ (12,75 mMol)

4,80 g $[NEt_4][(MeCp)Mn(CO)_2(SiCl_3)]$ wurden drei Stunden lang zusammen mit 1,70 g $AlCl_3$ in 200 ml Petrolether gerührt. Die klare gelbe Lösung wurde dekantiert und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Petrolether digeriert. Die vereinigten Petroletherlösungen wurden im Vakuum auf 30 ml eingeeengt und auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden in der Kälte abgefrittet und bei tiefer Temperatur im Vakuum getrocknet. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur schmolzen die Kristalle zu einem hellbraunen Öl, welches mit 5 ml Petrolether von der Fritte gelöst und in ein Kölbchen überführt wurde. Nach Entfernung des Petrolethers im Vakuum blieben 1,50 g des Öls zurück. 1H -NMR-, IR- und Massenspektrum, sowie die Analyse wiesen dieses Öl als $(MeCp)MnH(CO)_2(SiCl_3)$ aus.

Ausbeute: 1,50 g $(MeCp)MnH(CO)_2(SiCl_3)$
 43,7 % bezogen auf eingesetztes Salz

Analysen: $C_2H_4ClMnO_2Si$ (323,335)

	C	H
ber.:	20,52	2,48
gef.:	20,03	2,02

5.15.: Umsetzung von $[Mn(Cp)Mn(CO)_2]$ mit $HSiClPh_2$

Ansatz: 20,00 g $HSiClPh_2$ (51,62 mmol)
 20,00 g $(Mn(Cp)Mn(CO)_2)$ (137,56 mmol)

20,00 g $[Mn(Cp)Mn(CO)_2]$ und 20,00 g $HSiClPh_2$ wurden zusammen in 400 ml Petrolether gelöst und 20 Stunden hindurch mit UV-Licht bestrahlt. Das unter CO -Entwicklung gebildete $[Mn(Cp)Mn(CO)_2(SiClPh_2)]$ schied sich als gold-branner Feststoff aus der Lösung ab und wurde alle fünf Stunden durch Abfiltrieren isoliert und gesammelt. Insgesamt wurden 32,30 g des Komplexes erhalten.

Ausbeute: 32,30 g $(Mn(Cp)Mn(CO)_2(SiClPh_2))$
 87 % bezogen auf eingesetztes $HSiClPh_2$

Analysen: $C_{20}H_{14}ClMnO_2Si$ (408,840)

	C	H	Cl
ber.:	58,73	4,44	8,67
gef.:	59,86	4,73	9,10

5.15.1 Umsetzung von $[Mn(Cp)Mn(CO)_2(SiClPh_2)]$ mit $[NEt_4]Cl$

Ansatz: 20,00 g $[Mn(Cp)Mn(CO)_2(SiClPh_2)]$ (48,92 mmol)
 0,30 g $[NEt_4]Cl$ (38,14 mmol)

20,00 g $[Mn(Cp)Mn(CO)_2(SiClPh_2)]$ und 0,30 g $[NEt_4]Cl$ wurden zusammen in 100 ml Dichlormethan aufgelöst. Es fand eine fast unbemerkbare Gasentwicklung statt, jedoch konnte kein HCl in den Gas nachgewiesen werden. Die Lösung wurde 14 Stunden gerührt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe der Lösung von gold nach rot. Nachdem das gesamte Dichlormethan im Vakuum entfernt worden war, wurde der verbliebene Rückstand mit 100 ml Petrolether diluiert und der Petrol-

etherextrakt vom Ungelösten abgefrittet. Nach vollständiger Entfernung des Petrolethers im Vakuum blieben 10,2 g eines rotbraunen Oeles zurück, welches dem IR-Spektrum nach aus HSiClPh_2 , $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$, sowie freiem Methylcyclopentadien bestand.

Der in Petrolether unlösliche Rückstand wurde mit 500 ml Dichlormethan digeriert und abgefrittet. Aus der so erhaltenen Lösung konnten durch Einengen bis zur Trockene 10,8 g $[\text{NET}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ isoliert werden. Das so gewonnene Rohprodukt wurde in 100 ml Dichlormethan gelöst, von wenig Ungelöstem abgefrittet, mit wenig Petrolether bis zur ersten Trübung versetzt, erneut abgefrittet und anschließend mit 400 ml Petrolether erneut ausgefällt. Es wurden 10,10 g des sauberen Salzes erhalten.

Ausbeute: 10,10 g $[\text{NET}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$
38 % bezogen auf eingesetztes Carbonylhydrid

Analysen: $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{ClMnNO}_2\text{Si}$ (538,090)

	C	H	N
ber.:	62,50	6,93	2,60
gef.:	60,80	6,89	3,78

Als in Dichlormethan unlöslicher Rückstand blieben 4,20 g $[\text{NET}_4]_2[\text{MnCl}_4]$ übrig.

Ausbeute: 4,20 g $[\text{NET}_4]_2[\text{MnCl}_4]$
18,8 % bezogen auf eingesetztes Carbonylhydrid

Analysen: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{MnN}_2$ (457,260)

	C	H	Cl	N
ber.:	42,03	8,82	31,01	6,13
gef.:	41,78	8,75	30,30	6,44

3.26.: Umsetzung von $[\text{NET}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ mit AlCl_3

Ansatz: 3,80 g $[\text{NET}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ (7,06 mmol)
1,00 g AlCl_3 (7,50 mmol)

3,80 g $[\text{NET}_4][(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)]$ wurden zusammen mit 1,00 g AlCl_3 in 100 ml Petrolether gerührt. Nach 12 Stunden

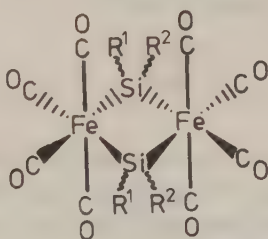
war keine Veränderung der braunroten Färbung der Lösung mehr zu erkennen. Die vom Unlöslichen dekantierte Lösung hinterließ nach Einengen im Vakuum ein braunes Öl, in dem sich IR-spektroskopisch nur HSiClPh_2 , $(\text{MeCp})\text{Mn}(\text{CO})_3$, sowie $(\text{MeCp})\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{SiClPh}_2)$ nachweisen ließen.

D. Zusammenfassung

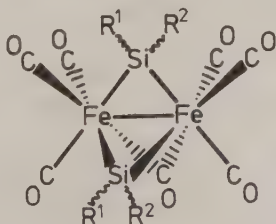
In der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten zur Synthese von Uebergangsmetall-Silylenkomplexen untersucht. Erfolgversprechend erschien die Chloridabstraktion mittels AlCl_3 aus verschiedenen anionischen Chlorosilylkomplexen:



Untersucht wurden Chlorosilylkomplexe von Eisen, Chrom und Mangan, von denen jedoch nur die Eisen-Komplexe in der gewünschten Weise reagierten. Trotz erfolgreicher Chloridabspaltung bei einer Reihe von Komplexsalzen des Typs $[\text{NEt}_4][(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiClR}^1\text{R}^2)]$, konnten jedoch keine monomeren Silylenkomplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)$, sondern stets die dimeren Komplexe der Form

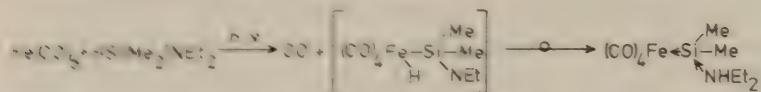


isoliert werden. Im Gegensatz zu dem von G.Schmid und H.J. Balk bei der Chloridabstraktion aus dem Anion $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)]^-$ erhaltenen Trimeren $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2)]_3$ (11), wurden bei den hier beschriebenen Beispielen stets nur Dimere erhalten. CO-Abspaltung aus den Dimeren $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiR}^1\text{R}^2)]_2$, sowie auch aus dem Trimeren $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_2)]_3$ führte zu Verbindungen des Typs:

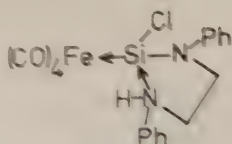


Monomere, basenstabilisierte Silylenkomplexe konnten erstmals

erhalten werden, indem Aminosilane oxidativ an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ addiert wurden, z.B. $\text{HSi}(\text{Me}_2)\text{NEt}_2$:



Da der Aminostickstoff wesentlich basischer als das Eisenatom ist, wandelt sich das als Produkt der oxidativen Addition entstehende Eisenhydrid unter Protonenwanderung in den Silylenkomplex $(\text{CO})_4\text{FeSiMe}_2\cdot\text{NEt}_2$ um, der seinen monomeren Charakter offensichtlich dem koordinierten Diethylamin verdankt. Daß dieses Reaktionsprinzip auch bei der Verwendung anderer Aminosilane gilt, zeigt die Umsetzung mit 1,3-Diphenyl-2-chlor-2-silaimidazolidin, welches mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den Silylenkomplex



bildet.

Wenn auch die so gebildeten monomeren Silylenkomplexe sehr empfindliche Verbindungen darstellen, so scheint doch das Ziel dieser Arbeit, einen gangbaren Weg zu stabilen, monomeren Silylenkomplexen zu finden, erreicht zu sein, auch wenn keine monomeren Silylenkomplexe ohne addierte Base erhalten werden konnten.

E.Literaturverzeichnis

- 1 W. Kirmse
Carbene, Carbenoide und Carbenanaloga
Weinheim: Verlag Chemie, 1969
- 2 O.M. Nefedow u. M.N. Manakow
Angew. Chem. 78, 1039 (1966)
- 3 E.O. Fischer u. A. Maasböl
Angew. Chem. 76, 645 (1964)
- 4 T.J. Marks
J. Am. Chem. Soc. 93, 7090 (1971)
- 5 T.J. Marks u. A.R. Newman
J. Am. Chem. Soc. 95, 769 (1973)
- 6 M.D. Brice u. F.A. Cotton
J. Am. Chem. Soc. 95, 4529 (1973)
- 7 D. Uhlig, H. Behrens u. E. Lindner
Z. anorg. allg. Chem. 401, 233 (1973)
- 8 H. Berkel
Angew. Chem. 88, 684 (1976)
- 9 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Besl u. F.R. Kreißl
Angew. Chem. 88, 584 (1976)
- 10 W. Jetz u. W.A.G. Graham
J. Am. Chem. Soc. 89, 2773 (1967)
- 11 G. Schmid u. H. Balk
J. Organomet. Chem. 80, 257 (1974)
- 12 G. Hencken u. E. Weiss
Chem. Ber. 106, 1747 (1973)

- 13 G. Schmid u. R. Boese
Chem. Ber. 105, 3306 (1972)
- 14 D. Kummer u. J. Furrer
Z. Naturforsch., Teil B 26, 162 (1971)
- 15 A. Brookes, S.A.R. Knox u. F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. A 1971, 3469
- 16 J. Chatt, C. Eaborn u. P.N. Kapoor
J. Chem. Soc. A 1970, 881
- 17 F. Glockling u. R.E. Houston
J. Organomet. Chem. 50, C 31 (1973)
- 18 E.O. Fischer u. K. Fichtel
Chem. Ber. 94, 1200 (1961)
- 19 T.J. Marks u. A.M. Seyam
J. Organomet. Chem. 31, C 61 (1971)
- 20 W. Malisch
Chem. Ber. 107, 3835 (1974)
- 21 T.J. Marks u. A.M. Seyam
Inorg. Chem. 13, 1624 (1974)
- 22 W. Jetz u. W.A.G. Graham
J. Am. Chem. Soc. 91, 3375 (1969)
- 23 W. Jetz u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 10, 1647 (1971)
- 24 H.J. Balk
Dichlorsilylen als Ligand in
Eisencarbonyl-Komplexen
Diss., Univ. Marburg, Fachber. Chemie, 1974
- 25 A.B. Cornwell u. P.G. Harrison
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2017

- 26 A.B. Cornwell, P.G. Harrison u. J.A. Richards
J. Organomet. Chem. 108, 47 (1976)
- 27 R. Kummer u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 7, 1208 (1968)
- 28 J. Dalton, J. Paul u. F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. A 1968, 1215
- 29 R.D. George, S.R. Knox u. F.G.A. Stone
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 972
- 30 R.B. King u. F.G.A. Stone
J. Am. Chem. Soc. 82, 3833 (1960)
- 31 E.W. Abel u. I.H. Sabherwal
J. Organomet. Chem. 10, 491 (1967)
- 32 L.F. Dahl u. Chin-Hsuan Wei
Acta Cryst. 16, 611 (1963)
- 33 J. Chatt u. D.A. Thornton
J. Chem. Soc. 1964, 1005
- 34 S.A.R. Knox u. F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. A 1966, 1663
- 35 M.A. El-Sayed u. H.D. Kaesz
Inorg. Chem. 2, 158 (1963)
- 36 G. Schmid, R. Boese u. E. Welz
Chem. Ber. 108, 260 (1975)
- 37 R. Boese
Darstellung, Struktur und Eigenschaften von
Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylmolybdän) (Mo-Mo)
und -wolfram (W-W)
Diss., Univ. Marburg, Fachber. Chemie, 1976
- 38 M. Elder
Inorg. Chem. 8, 2703 (1969)

- 39 B. Cetinkaya, E. Cetinkaya u. M.F. Lappert
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 906
- 40 W. Kynaston, B.E. Larcombe u. H.S. Turner
J. Chem. Soc. 1960, 1772
- 41 W. Jetz u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 10, 4 (1971)
- 42 R.D. Fischer
Chem. Ber. 93, 165 (1960)
- 43 J. Pebler u. K. Dehnicke
Z. Naturforsch., Teil B 26, 747 (1971)
- 44 A.D. Campbell u. P.E. Nelson
Talanta 17, 633 (1970)
- 45 R.A. Benkeser, H. Landesmann u. D.J. Foster
J. Am. Chem. Soc. 74, 648 (1952)
- 46 S. Mawazing
J. Chem. Soc. A 1970, 1641
- 47 J.W. Jenkins u. H.W. Post
J. Org. Chem. 15, 552 (1950)
- 48 C.A. McKenzie, A.P. Mills u. J.M. Scott
J. Am. Chem. Soc. 72, 2032 (1950)
- 49 M. Weidenbruch u. W. Peter
Angew. Chem. 87, 670 (1975)
- 50 M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägele u. W. Peter
J. Organomet. Chem. 90, 145 (1975)
- 51 H. Gilman u. G.D. Gorsich
J. Am. Chem. Soc. 77, 6380 (1955)
- 52 H. Gilman u. G.D. Gorsich
J. Am. Chem. Soc. 80, 1883 (1958)

53 H.W. Schwechten

Chem. Ber. 65, 1065 (1932)

54 M.D. Rausch

J. Org. Chem. 39, 1787 (1974)

Lebenslauf

24. Mai 1948	geboren als Sohn des Heizers Walter Welz und seiner Ehefrau Katharina Welz, geb. Schartmann in Fritzlar
Apr. 54 - Apr. 58	Besuch der Grundschule in Fritzlar
Apr. 58 - Apr. 60	Besuch der König-Heinrich-Schule, Gymnasium, in Fritzlar
Apr. 60 - Nov. 66	Besuch der Martin-Luther-Schule, Gymnasium für Jungen, in Marburg
November 1966	Reifeprüfung
WS 66/67	Chemie-Studium an der Univ. Marburg
Apr. 67 - Sept. 68	Grundwehrdienst
Okt. 68 - Febr. 74	Chemie-Studium an der Univ. Marburg
Juni 1970	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Nov. 72 - Febr. 74	Anfertigung der Diplomarbeit
März 74 - Okt. 77	Anfertigung der vorliegenden Dissertation
März 74 - Okt. 74	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Fachbereich Phys. Chemie/ Kernchemie der Univ. Marburg
Nov. 74 - Febr. 75	Förderung nach dem Graduierten-För- derungs-Gesetz
Seit Februar 1975	Tätigkeit als wissenschaftlicher Be- diensteter am Fachbereich Chemie der Univ. Marburg
April 1976	Heirat mit der Buchhändlerin Hildgund Schulz

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1974 bis Oktober 1977 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von

Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Ihm, meinem verehrten Lehrer, danke ich sehr herzlich für sein großes Interesse, seine wertvollen Anregungen und seine freundliche Unterstützung.

Außerdem danke ich allen technischen und wissenschaftlichen Mitgliedern des Fachbereichs Chemie, die durch ihre Mitarbeit oder Ratschläge die Anfertigung der Arbeit unterstützten.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten

Aurich, Babel, Dehnicke, Dimroth, Fischer, Försterling, Hoffmann, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Lorberth, Mahr, Müller, Nöth, Perst, Petz, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schmid, Schweig, Stork, Walcher.



